JOHN M. ANDREAS

© Raymond Pettibon

RESEARCH LIBRARY
THE GETTY RESEARCH INSTITUTE

JOHN MOORE ANDREAS COLOR CHEMISTRY LIBRARY FOUNDATION

JOHN M. ANDREAS

# DAS ANTHRACEN UND DIE ANTHRACHINONE

## Nachtrag.

Auf Seite 40 im zweiten Absatz ist vor dem mit „Durch Hydrolyse“ beginnenden Satz folgendes einzuschalten: Recht gut arbeitet das Verfahren des Vereins für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, E. P. 233734, 236170; C. 1927, II, 2353. Das Rohanthracen wird mit Ätzkali oder Ätzkali und Calciumoxyd in siedendem Xylol usw. vom Carbazol befreit.

## Berichtigung.

Auf Seite 20 oben sind die Nitrogruppen in der zweiten und vierten Formel durch Aminogruppen zu ersetzen.

# DAS ANTHRACEN

UND DIE

# ANTHRACHINONE

## mit den zugehörigen vielkernigen Systemen

Von

Dr. J. HOUBEN

Oberregierungsrat und o. Mitglied der Biologischen Reichsanstalt
a. o. Professor an der Universität Berlin

unter Mitarbeit von

Dr. WALTER FISCHER

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the
Alien Property Custodian under License No. A-237

*Published by*
J. W. EDWARDS

*Lithoprinted by*
EDWARDS BROTHERS, INC.
ANN ARBOR, MICHIGAN
1944

1 9 2 9

GEORG THIEME / VERLAG / LEIPZIG

Alle Rechte,
auch das der Übersetzung in die russische Sprache,
vorbehalten

Copyright 1929 by Georg Thieme, Leipzig, Germany

Copyright vested in the Alien Property Custodian, 1944, pursuant to law.

Printed in Germany

THE GETTY RESEARCH

ROLAND SCHOLL,

dem unermüdlichen Förderer der Chemie

der vielkernigen Systeme,

zu eigen

# Vorwort.

Es hat länger als 25 Jahre gedauert, bis sich der Entschluß, das vorliegende Buch zu schreiben, in die Tat umsetzen ließ. Gefaßt wurde er zu Anfang des Jahrhunderts, kurz nachdem Rudolf Wedekind mich, damaligen Assistenten der Technischen Hochschule in Aachen, als „stillen" auswärtigen Mitarbeiter der Firma R. Wedekind & Co., Uerdingen a. Rh., geworben hatte. Bei meiner alsbald einsetzenden regen Experimentiertätigkeit auf dem Anthrachinon- und Alizaringebiet hatte ich mich der vorzüglichen Anleitung des damaligen Chefchemikers der Firma, Dr. M. Iljinsky, heutigen o. Professors der 1. Moskauer Staatsuniversität, zu erfreuen, der bald ein solches Interesse bei mir zu wecken verstand, daß mir die eingehende Befassung mit dem mir damals fast völlig fremden Gebiet ein gebieterisches Bedürfnis wurde. Welchen Umfang und welche Bedeutung das einschlägige Schriftwesen schon damals hatte, zeigt am besten eine von R. E. Schmidt bei einem Vortrage auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Essen am 9. Juni 1927 bekanntgegebene Übersicht über das Zahlenverhältnis der in Friedländers Patentsammlung auf die Anthrachinonfarbstoffe und die übrigen Farbstoffe entfallenden Seiten:

| Band | Jahre | % |
|---|---|---|
| I | 1877—1887 | 4 |
| II | 1887—1890 | 3 |
| III | 1890—1894 | 16 |
| IV | 1894—1897 | 10 |
| V | 1897—1900 | 18 |
| VI | 1900—1902 | 23 |
| VII | 1902—1904 | 27 |
| VIII | 1905—1907 | 31 |
| IX | 1908—1910 | 42 |
| X | 1910—1912 | 40 |
| XI | 1912—1914 | 71 |
| XII | 1914—1916 | 61 |
| XIII | 1916—1921 | 34 |
| XIV | 1921—1925 | 25 |

Hiernach war der Anteil der Anthrachinonchemie an der Patentliteratur der Farbstoffe schon zu Anfang des Jahrhunderts auf fast ein Viertel gestiegen, um bei Ausbruch des Krieges 71 %, also fast drei Viertel, zu erreichen, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß es sich in der Anthrachinonchemie um viel mehr wirklich neue grundlegende Reaktionen handelt als z. B. bei den Azofarbstoffen. So schwollen denn meine Notizen und Aufzeichnungen immer

mehr an. Sie aber zu einer Übersicht über das ganze Gebiet zu vervollständigen, wie es mir vorschwebte, gelang mir um so weniger, als außer der ständig zunehmenden Literatur auch die Ergebnisse der eigenen Arbeiten Berücksichtigung verlangten. Hier aber schob sich dem Drang zur Veröffentlichung ein für mich unerreichbarer Riegel vor, der es verschuldet hat, daß bis zum heutigen Tage mein Name auf dem Alizaringebiet völlig unbekannt geblieben ist, obwohl die langjährige Zusammenarbeit mit Iljinsky eine Fülle von Befunden und Beobachtungen zutage förderte, die in zahlreichen Patenten der Firma Wedekind & Co. nur zu einem Bruchteile ihre Auswertung fanden. Es war meine Eigenschaft als „stiller" Mitarbeiter, die von der Firma selbst noch nach Jahren dahin ausgelegt wurde, daß ich nicht das Geringste über die von mir bearbeiteten Fragen, aber auch der ganz selbständig von mir ausgeführten Untersuchungen veröffentlichen dürfe, damit nicht „die Aufmerksamkeit darauf gelenkt" werde. Dies erwähne ich hier ausschließlich, um der Fachgenossenschaft meine Berechtigung zur Abfassung des Werkes und die Veranlassung dazu darzulegen, nicht etwa im Sinne eines Vorwurfes für die deutsche Industrie, der damit im Allgemeinen sicherlich ein großes Unrecht geschehen würde, da der erwähnte Fall durchaus den Charakter der Ausnahme trägt. Je schärfer aber das erwähnte Verbot gehandhabt wurde — noch bei Abfassung des Abschnitts „Anthrachinone" in dem von mir herausgegebenen Werke „Die Methoden der organischen Chemie" wirkte es sich weitgehend aus, obwohl rechtliche Verpflichtungen meinerseits seit Jahren nicht mehr bestanden — desto mehr hielt ich daran fest, die von mir geleistete Arbeit wenigstens so weit zutage treten zu lassen, als sie nicht in Patentschriften und Betrieben in gewissem Sinne bereits der Öffentlichkeit zugute gekommen war. Dies schien mir um so unerläßlicher, als ich bei meiner Einarbeitung die überaus großen Schwierigkeiten kennengelernt hatte, die sich dem Vertrautwerden mit dem überall verstreuten Stoffe entgegenstellten, und deshalb der Meinung war, mit einer umfassenden und übersichtlichen Darstellung des Gesamtgebiets einschließlich der hierhergehörigen vielkernigen Systeme den Fachgenossen einen willkommenen Dienst leisten zu können. Ein solches Werk sollte freilich nur von einem durch eigene Forscherarbeit auf dem Anthrachinongebiet geschulten Fachmann gewagt werden, und zwar um so mehr, als grade dieses Gebiet ein Tummelplatz eigentümlichster und verschiedenartigster katalytischer Erscheinungen ist und in dieser wie anderer Eigenart auf eine ganz persönliche experimentelle Auseinandersetzung seines Darstellers mit ihm angewiesen erscheint. Die Werke von Auerbach und von Gnehm sind völlig veraltet. Im Jahre 1921 erschien aber ein englisches Werk von E. de Barry Barnett „Anthracene and Anthraquinone", das, 436 Seiten stark, die handbuchmäßige Zusammenfassung der Anthrachinonchemie auf einen sehr viel vollkommeneren Stand brachte und England hierin einen Vorsprung vor dem Lande, das als die eigentliche Heimstätte der Alizarinchemie gelten darf, nämlich Deutschland. Wie sehr dies der Fall ist, kann nicht schlagender gezeigt werden als in diesem englischen Werk, dessen Patentszuammenstellung sich ausschließlich auf deutsche Patente beschränkt. So sehr aber dieses Buch einen Fortschritt vorstellt, so viele Angaben es enthält, die mit bemerkenswertem Fleiße aus der Literatur aller Länder zusammengetragen sind, so leidet es doch auch an einem ausgesprochenen Mangel, dem der Übersichtlichkeit. Auch eine ziemliche Zahl von Fehlern

hat sich eingeschlichen, und schließlich ist es auch nicht umfassend genug, um der großen, wissenschaftlichen und technischen Bedeutung der Alizarinchemie gerecht zu werden. So war auch dieses Werk nicht geeignet, mich von meinem Entschlusse abzubringen, wohl aber ein Ansporn, ihn endlich zur Tat werden zu lassen, zumal es, wie hier ausdrücklich anerkannt werden soll, in manchem zu Rate gezogen und benutzt werden konnte.

Was den Inhalt des vorliegenden Buches betrifft, so sind darin die deutschen Patente mit Ausnahme der nur Färbeverfahren behandelnden lückenlos (bis 1. 1. 1928) berücksichtigt, die ausländischen aber nur in wenigen Ausnahmefällen. Dies findet seine Rechtfertigung in der ganz überragenden Zahl und Bedeutung der deutschen Patente, die erst in letzter Zeit einem schärferen ausländischen Wettbewerb begegnen. Nur zu einem kleinen Teile wurde die sehr umfangreiche pharmazeutisch-chemische Literatur über gewisse natürlich vorkommende Anthrachinonderivate (z. B. Chrysophan-säure) benutzt. Die Tabellen erheben nicht durchweg den Anspruch auf Vollständigkeit, nähern sich ihr jedoch meistens. Bei manchen Körpergruppen wurde von der tabellarischen Zusammenstellung der Raumersparnis halber ganz abgesehen. So bei den Anthrachinonen mit drei verschiedenen Substituenten, den Derivaten der Benzanthrachinone und allen verwickelteren Verbindungen, soweit sie nicht Mutterstoffe ganzer Körperklassen sind. Im übrigen wurde die Auswahl der Verbindungen meistens nach dem Grundsatze vorgenommen, möglichst solche mit wohlbeschriebenen Eigenschaften (z. B. Schmelzpunkten) zu berücksichtigen. An einigen Stellen ist hiervon allerdings zugunsten größerer Vollständigkeit abgegangen worden.

Ein eigentümlicher Zufall wollte, daß ich, als das Werk so gut wie vollendet war, von der Absicht Herrn Prof. Iljinskys Kenntnis erhielt, eine ähnliche Darstellung zu schreiben. Wie ehedem auf experimentellem Gebiete, trafen wir uns nun auf literarischem, ich auf diesem mit ähnlichem Vorsprunge, wie er seiner Zeit vor mir auf dem experimentellen. Einträchtig wie ehedem lösten wir die Aufgabe. Diesmal fügte sich seine Arbeit der meinigen ein wie damals meine der seinigen. Um dies zu ermöglichen, scheute er sogar eine Reise von Moskau nach Berlin nicht, woselbst er in mehrwöchiger Arbeit die Korrekturbogen mit mir durchging, mit wertvollen Privatmitteilungen schmückte und verbesserte. Und wieder schien es mir, als habe sich unsere Arbeit so glücklich ergänzt wie nur je in den Tagen gemeinsamen Schaffens. Darüber mögen die Leser das Urteil fällen.

Aber noch nicht erschöpft ist die Zahl derjenigen, die diesem Werke ihre Hilfe liehen. Schwerlich stände es heute fertig da, hätte sich nicht mein Assistent, Herr Dr. Walter Fischer, mit der größten Hingabe seiner angenommen. Er trug die ganze Last der Zusammenstellung des Textes, der Durchsicht der Literaturangaben, der Anfertigung der Tabellen und des Sachregisters. Das Autorenregister verdanke ich der fleißigen Hand meiner Frau.

Ein großer Teil der Korrekturen hat Herrn Hofrat Prof. Schlenk vorgelegen, der trotz ungewöhnlicher Inanspruchnahme die Zeit fand, sie durchzusehen, auf Irrtümer und Lücken zu prüfen. Leider bestand nicht die Möglichkeit, die wichtigen Ergebnisse seiner Untersuchungen auf dem Anthracengebiet, die er in einem spannenden Vortrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 16. Januar des Jahres bekanntgab, anders als in zwei kurzen Hinweisen zu berühren, weil sie im Druck nicht zugänglich

waren und die nach dem 1. Januar des Jahres erscheinenden Arbeiten im Allgemeinen ganz aus dem Spiele bleiben mußten. Nicht versäumt sei es aber, Herrn Prof. Schlenk auch an dieser Stelle herzlich zu danken, zugleich allen andern, die sich um das Buch bemühten, besonders auch dem Verlag und der Druckerei, die geradezu glänzend gearbeitet haben.

Bei solcher Hilfe von so vielen Seiten will es mir nicht selten scheinen, als sei mein eigener Anteil an dem Werke der geringste, im wesentlichen auf die Kraft zum Entschlusse und das Glück beschränkt, solche Vorarbeiter, Mitarbeiter und Helfer gefunden zu haben. Und doch habe ich nicht oft so viel Befriedigung gefühlt als beim Beschlusse dieser Zeilen und damit des Werkes in dem frohen Bewußtsein, an ihm getan zu haben, was ich konnte. Möge es der Fachgenossenschaft und darüber hinaus der ganzen Farbenwelt von Nutzen sein!

Berlin-Dahlem, den 1. September 1928.

**J. Houben**

# Inhaltsverzeichnis.


Seite

Vorwort . . . . . VII
Abkürzungen der Literaturstellen . . . . . XX
Abkürzungen der Firmennamen . . . . . XXI
Übersicht über die einschlägigen Buchwerke . . . . . XXI
Übersicht über die Schemata . . . . . XXII
Übersicht über die Tabellen . . . . . XXIII

## A. Allgemeines.

I. Die Geschichte der Anthracenfarben . . . . . 1
*Tabelle: Die Entwicklung der Anthracenchemie* . . . . . 4
II. Die Nomenklatur der Anthracenchemie . . . . . 6
III. Konstitutionsfragen . . . . . 11
IV. Die Zusammenhänge zwischen Fluoreszenz und Konstitution bei Anthracenderivaten . . . . . 13
V. Die Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution bei Anthrachinonderivaten . . . . . 14
VI. Einteilung der Anthracenfarbstoffe, ihre Anwendung und Gruppeneigenschaften . . . . . 29
*Schema: Die Genesis wichtiger Anthracenfarbstoffe und Heilmittel* . . . . 32

## B. Anthracen und Dianthranyl.

I. Anthracen . . . . . 34
1. Synthesen des Anthracens . . . . . 34
*Schema: Die wichtigeren Synthesen des Anthracens und seiner Homologen* 36
2. Gewinnung des Anthracens . . . . . 39
3. Reinigung des Anthracens . . . . . 39
4. Physikalische Eigenschaften . . . . . 41
5. Chemisches Verhalten . . . . . 42
a) Additionsverbindungen . . . . . 42
b) Verhalten gegen Halogene . . . . . 43
c) Verhalten gegen Salpetersäure und Stickoxyde . . . . . 44
d) Verhalten gegen Schwefelsäure . . . . . 44
e) Reduktion . . . . . 44
f) Oxydation . . . . . 45
g) Verhalten gegen Schwefel und verschiedene Halogenverbindungen . 46
6. Analytisches . . . . . 47
a) Qualitative Bestimmung . . . . . 47
b) Quantitative Bestimmung . . . . . 48
c) Verunreinigungen . . . . . 49

II. Einfache Derivate des Anthracens . . . . . 50
1. Hydride . . . . . 50
Darstellung 50. — Eigenschaften 51. — Besonderes 52. — *Tabelle: Hydro-anthracene* 57.

Seite

2. Alkyl-, Aryl-anthracene und verwandte Kohlenwasserstoffe . . . . . 58
a) meso-Alkyl- und Arylderivate des Anthracens und 9,10-Dihydro-anthracens . . . . . 58
Darstellung 58. — Eigenschaften 65. — *Tabellen: meso-Alkyl- und -Aryl-anthracene* 66; *meso-Alkyl- und -Aryl-9,10-dihydro-anthracene* 66; *meso-Dialkyl- und -Diaryl-anthracene* 67; *meso-Dialkyl- und Diaryl-9,10-dihydro-anthracene* 68.
b) Bz-Methyl-anthracene . . . . . 69
Darstellung 69. — Besonderes 71. — Monomethyl-anthracene 71. — Dimethyl-anthracene 74. — Trimethyl-anthracene 80. — Tetramethyl-anthracene 80. — Hexamethyl-anthracene 81. — *Tabelle: Bz-Methyl-anthracene* 82.

3. Halogen-anthracene und Anthracen-halogenide . . . . . 83
a) Darstellung . . . . . 83
Chlorverbindungen 83. — Bromverbindungen 86. — *Tabellen: Chlor-anthracene* 87; *Brom-anthracene* 88; *Chlor-brom-anthracene* 89; *Additionsprodukte des Anthracens und der Halogen-anthracene* 90.
b) Eigenschaften . . . . . 88
Additionsverbindungen 88. — Substitutionsverbindungen 91. — Verhalten der meso-Dihalogenide 91.

4. Halogenderivate der Methyl- und Phenyl-anthracene . . . . . 95
5. Nitroderivate des Anthracens und 9,10-Dihydro-anthracens . . . . . 97
Einleitung . . . . . 97
a) Einwirkung von $NO_2$ auf Anthracen . . . . . 98
b) Einwirkung von $HNO_2$ auf Anthracen . . . . . 98
c) Einwirkung von $HNO_3$ auf Anthracen . . . . . 99
d) Umwandlungsprodukte der *ms*-Nitro-anthracene . . . . . 102
*Schema: Die Zusammenhänge zwischen den Nitroderivaten des Anthracens und 9,10-Dihydro-anihracens* 104. — *Tabelle: Nitroderivate des Anthracens und des 9,10-Dihydro-anthracens* 106.

6. Anthracen-sulfosäuren . . . . . 108
Darstellung 108. — Eigenschaften und Derivate 111.
7. Anthrole . . . . . 112
Darstellung 112. — Eigenschaften und Derivate 113. — *Tabelle: Anthrole* 116.
8. Anthramine . . . . . 117
Darstellung . . . . . 117
Primäre Amine 117. — Sekundäre Amine 118. — Tertiäre Amine 118.
Eigenschaften 119. — *Tabelle: Anthramine* 120.
9. Anthracen-carbonsäure . . . . . 121
Darstellung 121. — Eigenschaften 123. — *Tabelle: Anthracen-carbonsäuren* 124.
10. Anthracen-ketone . . . . . 125
11. Schwefelverbindungen des Anthracens . . . . . 128
*Tabelle: Schwefelverbindungen des Anthracens* 132.
12. Dianthracene . . . . . 133
Darstellung 133. — Physikalisch-chemisches 134. — Eigenschaften und Struktur 135. — *Tabelle: Dimere Anthracene* 135.

III. Derivate von Hydriden des Anthracens . . . . . 136
Alkyl- und Arylderivate 136. — Halogenderivate 137. — Nitroderivate 137. — Sulfosäuren 137. — Oxyderivate 138. — Oxoderivate 139. — Aminoderivate 140. — Carbonsäuren 142. — Metallorganische Verbindungen 142. — *Tabelle: Hydride von Anthracenderivaten* 141.

IV. *meso*-Oxyderivate des Anthracens und ihre Tautomeren. *meso*-Oxyderivate des 9,10-Dihydro-anthracens . . . . . 143
Einleitung . . . . . 143

Seite

1. Methodisches . . . . . 143
2. Besonderes . . . . . 147

a) Anthron 147. — *Tabelle: meso-Derivate des Anthrons* 157. — *Tabelle: Derivate des Methylen-anthrons* 159.
b) Anthranol 159. — *Tabelle: Funktionelle und meso-Derivate des Anthranols* 161.
c) Oxanthron 162. — *Tabelle: Funktionelle und meso-Derivate des Oxanthrons* 164.
d) Anthrahydrochinon 164. — *Tabelle: Funktionelle Derivate des Anthrahydrochinons* 167.
e) Dihydro-anthranol 167. — *Tabelle: Dihydro-anthranol-Derivate* 169.
f) Dioxy-dihydro-anthracen und Trioxy-dihydro-anthracen 170. — *Tabelle: meso-peralkylierte und arylierte Dihydro-anthranole und -anthradiole* 172.

V. Dianthranyl und seine *meso*-Derivate . . . . . 172

1. Methodisches . . . . . 172
2. Besonderes . . . . . 173

a) Dianthranyl . . . . . 173
b) Dianthranol . . . . . 176
c) Dihydro-dianthron . . . . . 178
d) Dianthron . . . . . 180

3. *Schema: Die Zusammenhänge zwischen den Oxydationsstufen des Anthracens und des Dianthranyls* 181. — *Tabelle: meso-Derivate des Dianthranyls* 182.

VI. Seitenkernderivate der *meso*-Oxyverbindungen . . . . . 183

Einleitung . . . . . 183

a) Derivate des Oxanthrons bzw. Anthrahydrochinons (Leukoverbindungen) 183. — *Tabelle: Derivate des Oxanthrons bzw. Anthrahydrochinons* 185.
b) Derivate des Anthrons bzw. Anthranols (Desoxyverbindungen) 186. — *Tabelle: Derivate des Anthrons bzw. Anthranols* 193.
c) Derivate des Dihydro-anthranols und Dihydro-anthradiols 192.
d) Derivate des Dihydro-dianthrons 192. — *Tabelle: Derivate des Dihydro-dianthrons* 196.

VII. Desmotropie und Tautomerie bei meso-Derivaten des Anthracens und Dianthranyls . . . . . 197

1. Anthranol — Anthron . . . . . 199
2. Anthrahydrochinon — Oxanthron . . . . . 201
3. Dianthranol — Dihydro-dianthron . . . . . 201
4. Diamino-dianthranyl — Diimino-dihydro-dianthranyl . . . . . 201
5. Anthramin — Anthron-imid . . . . . 201
6. Benzol-azo-anthranol — Anthrachinon-phenylhydrazon . . . . . 202
7. Nitroso-anthranol — Anthrachinon-oxim . . . . . 203
8. Methyl-anthracen — Anthron-methid . . . . . 203

VIII. Valenzchemische Betrachtungen über die Reaktionen der meso-Oxyderivate des Anthracens und Dianthranyls . . . . . 205

## C. Die Chinone des Anthracens und der Dianthryle.

I. Allgemeines . . . . . 207
II. 9,10-Anthrachinon . . . . . 209

1. Gewinnung des Anthrachinons . . . . . 209
2. Reinigung des Anthrachinons . . . . . 214
3. Physikalische Eigenschaften . . . . . 215

Seite

4. Chemisches Verhalten . . . . . 215
a) Additionsverbindungen . . . . . 215
b) Spaltung des Mittelkernes . . . . . 216
c) Reaktionen unter Angriff der Carbonylgruppen . . . . . 216
Kondensationen 216. — Grignardierung 217. — Reduktion 218.
*Schema: Die Reduktion des Anthrachinons* 221.
d) Verhalten gegen Halogene . . . . . 222
e) Verhalten gegen Salpetersäure . . . . . 223
f) Verhalten gegen Schwefelsäure . . . . . 223
5. Analytisches . . . . . 224

III. 1,2- und 1,4-Anthrachinon. Anthrapolychinone . . . . . 225
1. 1,2-Anthrachinon . . . . . 225
2. 1,4-Anthrachinon . . . . . 227
3. Anthrapolychinone . . . . . 227
Dichinone 227. — Trichinone 228.

IV. Einfache Derivate des 9,10-Anthrachinons . . . . . 228
1. Kernsynthesen des Anthrachinons und seiner einfachen Derivate . . . 228
a) Aus aromatischen Carbonsäuren . . . . . 229
b) Aus Phthalanhydrid und Benzolderivaten (direkt) . . . . . 231
c) Aus Phthalanhydrid und Benzolderivaten über die Benzoyl-benzoesäuren . . . . . 233
Anthrachinon 237. — Alkyl-anthrachinone 238. — Aryl-anthrachinone und Dianthrachinonyle 239. — Benzanthrachinone 239. — Halogen-anthrachinone 241. — Oxy-anthrachinone 243. — Anthrachinon-carbonsäuren 245. — Amino-anthrachinone 246.
d) Aus Phthalanhydrid und Benzolderivaten über die Benzyl-benzoesäuren . . . . . 246
e) Aus Homologen des o-Tolyl-phenyl-ketons . . . . . 249
f) Aus Benzolderivaten über Anthracenderivate . . . . . 252
*Tabelle: Beispiele für Kernsynthesen von Anthrachinonderivaten* 250.
2. Abbau des Anthrachinons und seiner einfachen Derivate . . . . . 252
a) Spaltung des Mittelkernes . . . . . 252
Kalischmelze 252. — Salpetersäure 253. — Halogene 254. — Oxydation 256.
b) Spaltung eines Seitenkernes . . . . . 256
3. Mesoderivate des Anthrachinons . . . . . 258
*Tabelle: Die drei Anthrachinone und ihre meso-Derivate* 262.
4. Hydride des Anthrachinons . . . . . 263
Darstellung 263. — Eigenschaften 264. — Konstitution 264. — *Tabelle: Hydride des Anthrachinons* 265.
5. Homologe des Anthrachinons . . . . . 266
Darstellung 266. — Eigenschaften 267. — *Tabelle: Homologe des Anthrachinons* 268.
6. Dianthrachinonyl-äthane, -äthylene und -acetylene . . . . . 269
Darstellung 269. — Eigenschaften, Umsetzungen, Konstitution 271.
*Tabelle: Anthraflavongruppe* 272.
7. Halogen-anthrachinone . . . . . 272
Darstellung 272. — Eigenschaften 277. — *Tabellen: Chlor-anthrachinone* 278; *Brom- und Jod-anthrachinone* 279.
8. Nitro-anthrachinone . . . . . 281
Darstellung 281. — Eigenschaften 284. — *Schema: Die Reaktionen der α-Nitro-anthrachinone* 285. — *Tabelle: Nitro-anthrachinone* 285.
9. Nitro-alkyl-anthrachinone . . . . . 286
*Schema: 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon als Ausgangsstoff* 287.
10. Halogen-nitro-anthrachinone . . . . . 288
*Tabelle: Chlor-nitro-anthrachinone* 289.

Seite

11. Anthrachinon-sulfosäuren . . . . . 289
Darstellung 289. — *Schema: Die Sulfierung des Anthrachinons* 292. — Eigenschaften und funktionelle Derivate 295. — *Tabelle: Anthrachinon-sulfosäuren* 300.

12. Oxy-anthrachinone . . . . . 302
Einleitung . . . . . 302
a) Darstellung . . . . . 302
Kernsynthese 303. — Ersatz von Sulfogruppen 306. — Ersatz von Halogenatomen 308. — Ersatz von Nitrogruppen 311. — *Schema: Die Überführung von 1,5-Dinitro-anthrachinon in Anthracenblau* 314. — Ersatz von Aminogruppen 316. — Oxydation in alkalischer Lösung 318. — Oxydation in saurer Lösung 322. — Verlauf der Oxydation im Einzelnen 325. — *Schema: Die Hydroxylierung des Anthrachinons* 330. — Reduktion 329. — Eliminierung von Substituenten 333. — *Schema: Die Überführung der Oxy-anthrachinone ineinander durch Reduktion* 334.
b) Eigenschaften (allgemein) . . . . . 335
c) Färberische Eigenschaften. Theorie der Salz- und Lackbildung . . . 337
d) Ester und Äther der Oxy-anthrachinone . . . . . 342
e) Besonderes . . . . . 348
Monooxy-anthrachinone 348. — Dioxy-anthrachinone 349. — Trioxy-anthrachinone 362. — Tetraoxy-anthrachinone 365. — Pentaoxy- und Hexaoxy-anthrachinone 367. — *Tabelle: Oxy-anthrachinone* 368.

13. Homologe Oxy-anthrachinone . . . . . 372
Besonderes 373. — *Tabelle: Oxy-methyl-anthrachinone* 380.

14. Halogen-oxy-anthrachinone . . . . . 384
a) Darstellung . . . . . 384
Kernsynthese 384. — Halogenierung in saurer Lösung 384. — Halogenierung in alkalischer Lösung 385. — Halogenierung in nichtwässeriger Lösung 385. — Austausch- und sonstige Reaktionen 388.
b) Eigenschaften . . . . . 389
*Tabellen: Chlor-oxy-anthrachinone* 390; *Brom-oxy-anthrachinone* 391.

15. Nitro-oxy-anthrachinone . . . . . 391
a) Darstellung . . . . . 391
Nitrierung der Oxy-anthrachinone im einzelnen 392.
b) Eigenschaften und Verwendung . . . . . 395
*Tabelle: Nitro-oxy-anthrachinone* 396.

16. Oxy-anthrachinon-sulfosäuren . . . . . 397
a) Darstellung . . . . . 397
Sulfierung 397. — Partieller Austausch 400. — Hydroxylierung 400.
b) Eigenschaften . . . . . 400
c) Besonderes . . . . . 404
Farbstoffe 404. — *Tabelle: Oxy-anthrachinon-sulfosäuren* 402.

17. Amino- und Amino-oxy-anthrachinone mit ihren Sulfosäuren . . . . . 406
Einleitung . . . . . 406
a) Darstellung . . . . . 406
*α.* Primäre Amino-anthrachinone . . . . . 407
Kernsynthese 407. — Reduktion von Nitro-anthrachinonen 408. — Austausch von Sulfogruppen 411. — Austausch von Halogenen 412. — Austausch von Hydroxylgruppen 414. — Hofmannscher Abbau 414.
*β.* N-Alkyl- und -Aryl-amino-anthrachinone . . . . . 416
Alkylierung 416. — Arylierung 419. — Austausch von Sulfogruppen 422. — Austausch von Halogenen 423. — Austausch von Nitrogruppen 426. — Austausch von Hydroxylgruppen 427. — Austausch von Aminogruppen 428.

Seite

γ. N-Acylamino-anthrachinone . . . . . 429
Derivate einbasischer Fettsäuren 429. — Derivate zweibasischer Fettsäuren 429. — Derivate aromatischer Säuren 430. — Kohlensäurederivate 431. — Derivate der Mineralsäuren 434.
δ. Die Darstellung speziell der Sulfosäuren . . . . . 436
ε. Die Darstellung speziell der Amino-oxy-anthrachinone . . . . . 437
b) Eigenschaften (allgemein) . . . . . 439
c) Färberische Eigenschaften . . . . . 443
d) Besonderes . . . . . 445
Amino-oxy-anthrachinone (Farbstoffe) . . . . . 445
Amino-oxy-anthrachinon-sulfosäuren (Farbstoffe) . . . . . 446
*Schema: Die Bildungsweisen des Alizarinsaphirols B* . . . . . 448
Arylamino-anthrachinone mit Sulfogruppen im Arylrest (Farbstoffe) 451
*Schema: Die Bildungsweisen des Chinizaringrüns* . . . . . 453
Alkylamino-anthrachinon-sulfosäuren (Farbstoffe) . . . . . 454
Arylamino-oxy-anthrachinone mit Sulfogruppen im Arylrest (Farbstoffe) . . . . . 454
Arylamino-oxy-anthrachinone mit Sulfogruppen im Anthrachinonkern (Farbstoffe) . . . . . 456
Acylamino-anthrachinone (Farbstoffe) . . . . . 457
*Tabellen: Amino-anthrachinone* 461; *Amino-oxy-anthrachinone* 462; *Amino-anthrachinon-sulfosäuren* 463.

18. Anthrimide . . . . . 463
a) Darstellung . . . . . 463
Nitroderivate 464. — Oxyderivate 465. — Aminoderivate 465. — Halogenderivate 466.
b) Farbstoffe . . . . . 466

19. Halogen-amino-anthrachinone und ihre Sulfosäuren . . . . . 470
Darstellung 470. — Eigenschaften 474. — Farbstoffe 477.
*Tabellen: Chlor-amino-anthrachinone* 478; *Brom-amino-anthrachinone* 479.

20. Nitro-amino-anthrachinone . . . . . 480
Darstellung 480. — Nitrierung im einzelnen 481. — *Schema: Verlauf der Nitrierung bei Amino-anthrachinonen und ihren N-Derivaten* 482.
*Tabelle: Nitro-amino-anthrachinone* 485.

21. Carbonylderivate des Anthrachinons . . . . . 485
a) Aldehyde . . . . . 485
Darstellung 485. — Eigenschaften 487.
b) Ketone . . . . . 488
Darstellung 488. — Eigenschaften 489.
c) Carbonsäuren . . . . . 491
Darstellung 491. — Eigenschaften und funktionelle Derivate 495. — *Tabelle: Anthrachinon-carbonsäuren* 497.
d) Chlor-, Nitro-, Amino- und Oxy-anthrachinon-carbonsäuren . . . . 497
Chlor-carbonsäuren 498. — Nitro-carbonsäuren 498. — Amino-carbonsäuren 498. — *Schema: Darstellung und Zusammenhänge zwischen den wichtigsten Chlor-, Nitro- und Amino-anthrachinon-carbonsäuren* 499. — Oxy-carbonsäuren 500. — *Schema: Die Beziehungen zwischen den homonukleären Oxy-anthrachinon-carbonsäuren* 502. — *Tabelle: Methyl-, Nitro-, Chlor-, Amino- und Oxy-anthrachinon-carbonsäuren* 503.

22. Verschiedene Stickstoff-Verbindungen des Anthrachinons . . . . . 504
a) Nitrosoverbindungen . . . . . 504
b) Hydroxylaminoverbindungen . . . . . 506
c) Diazoniumsalze . . . . . 507
d) Azo- und Azoxyverbindungen . . . . . 510

Seite

e) Hydrazine . . . . . 511
f) Hydrazoverbindungen . . . . . 513
g) Azide . . . . . 514
h) *Schema: Die Zusammenhänge zwischen den Stickstoffverbindungen des Anthrachinons* . . . . . 516
i) *Tabelle: Stickstoffverbindungen des Anthrachinons* . . . . . 517
23. Verschiedene Schwefelverbindungen des Anthrachinons . . . . . 516
a) Sulfinsäuren . . . . . 516
b) Sulfensäuren . . . . . 517
c) Rhodanide . . . . . 520
d) Mercaptane . . . . . 520
Darstellung 520. — Eigenschaften 522. — Farbstoffe 522.
e) Disulfide . . . . . 523
f) Sulfide . . . . . 523
g) Sulfoxyde und Sulfone . . . . . 526
h) Die Schwefelfarbstoffe des Anthrachinons . . . . . 526
i) *Schema: Die Zusammenhänge zwischen den Schwefelverbindungen des Anthrachinons* . . . . . 527
k) *Tabelle: Schwefelverbindungen des Anthrachinons* . . . . . 528
24. Arsenverbindungen des Anthrachinons . . . . . 529

V. Einfache Derivate der übrigen Chinone des Anthracens. . . . 531
1. Derivate des 1,2- und 1,4-Anthrachinons . . . . . 531
2. Derivate der Anthrapolychinone . . . . . 532
Darstellung 532. — Eigenschaften 535.

VI. Dianthrachinonyle mit Derivaten . . . . . 536
Einleitung . . . . . 537
1. Darstellung . . . . . 537
2. Derivate . . . . . 539
3. Eigenschaften . . . . . 541
4. *Tabelle: Dianthrachinonyle* . . . . . 542

## D. Kondensierte Systeme.

Einleitung mit Übersicht . . . . . 546

I. Isocyclische Systeme . . . . . 556
1. Mit Fünfringen kondensierte Systeme . . . . . 556
a) Indane . . . . . 556
b) Fluorenone . . . . . 557
c) Aceanthrone und Aceanthrenchinone . . . . . 558
2. Mit Sechsringen kondensierte Systeme . . . . . 560
a) Benzanthron . . . . . 560
Darstellung 560. — Derivate 563. — *Schema: Die Reduktion des Benzanthrons* 573. — Eigenschaften 574. — *Tabelle: Einfache Benzanthronderivate* 575.
b) Perylen . . . . . 577
Darstellung 577. — Derivate 578. — Eigenschaften 582. — *Tabelle: Einfache Perylenderivate* 583.
c) Die Benzologen des Anthracens und ihre Chinone . . . . . 583
Einleitung . . . . . 583
1,2-Benzanthrachinon . . . . . 585
Darstellung 585. — Derivate 586.
2,3-Benzanthrachinon . . . . . 590
Darstellung 590. — Derivate 593.
2,3-Benzanthradichinon . . . . . 598
Darstellung 598. — Reaktionen 599.

Seite

1,2,5,6-Dibenzanthrachinon . . . . . 601
2,3,6,7-Dibenzanthrachinon, -dichinon und -trichinon . . . . . 601
1,2-Phthaloyl-anthrachinon; 2,3,6,7-Dinaphthanthradichinone . . . 608
Eigenschaften (unter gemeinsamem Gesichtspunkte) . . . . . 611
Abbau der Benzanthrachinone . . . . . 611
*Tabelle: Die Chinone der Benzologen des Anthracens* . . . . . 613

II. Heterocyclische Systeme . . . . . 613
1. Mit Fünfringen kondensierte Systeme . . . . . 613
a) *peri*-anellierte Anthrone . . . . . 613
Furano-anthrone . . . . . 613
Thiopheno-anthrone . . . . . 614
Pyrrolo-anthrone . . . . . 615
Indolo-anthrone . . . . . 617
Pyrazolo-anthrone . . . . . 618
Isoxazolo-anthrone . . . . . 619
Isothiazolo-anthrone und Isoselenazolo-anthrone . . . . . 621
*Tabelle: Mit Fünfringen perikondensierte Anthrone* . . . . . 622
b) Anthrachinone . . . . . 623
Furane (Diphenylenoxyde) . . . . . 623
Pyrrole (Indole, Carbazole) . . . . . 623
Oxazole . . . . . 629
Isoxazole . . . . . 632
Thiazole . . . . . 633
Imidazole . . . . . 636
Pyrazole (Indazole) . . . . . 641
*Tabelle: Mit Fünfringen kondensierte Anthrachinone* . . . . . 641
2. Mit Sechsringen kondensierte Systeme . . . . . 642
a) *peri*-anellierte Anthrone . . . . . 642
Pyrono-anthrone (Anthracumarine) . . . . . 642
Pyridino-anthrone (Anthrapyridone) . . . . . 643
Pyridazino-anthrone (Anthrapyridazone) . . . . . 648
Pyrimidino-anthrone (Anthrapyrimidone) . . . . . 650
Oxazino-anthrone . . . . . 652
Thiazino-anthrone . . . . . 652
Coeroxene, Coerthiëne und Coeramidene . . . . . 653
Einleitung 653. — Coeroxene 654. — *Schema: Synthese und Reduktion der Coeroxoniumsalze* 657. — Coerthiëne 658. — Coeramidene 659.
*Tabelle: Mit Sechsringen perikondensierte Anthrone* . . . . . 663
b) Anthrachinone . . . . . 663
Chinoline und Acridine . . . . . 663
Darstellung 664. — Eigenschaften 669. — Farbstoffe 671.
Acridone . . . . . 672
Darstellung 672. — Eigenschaften 681. — *Tabelle: Anthrachinon-acridone* 687. — Farbstoffe 688.
Thioxanthone . . . . . 689
Darstellung 689. — Eigenschaften 691. — *Tabelle: Anthrachinon-thioxanthone* 692. — Farbstoffe 693.
Xanthone . . . . . 693
Darstellung 693. — Eigenschaften 696. — *Tabelle: Anthrachinon-xanthone* 696.
Dioxane (Diphenylendioxyde) . . . . . 697
Thianthrene . . . . . 698
Oxazine . . . . . 700
Thiazine . . . . . 703
*Tabelle: Verschiedene mit Sechsringen kondensierte Anthrachinone* . . 707

Seite

Azine und Hydroazine . . . . . 707
Darstellung 708. — *Schema: Die Bildungsweisen des Indanthrens* 712. — N-substituierte Indanthrene 717. — Halogen-indanthrene 718. — Amino-indanthrene 720. — Oxy-, Nitro- und Amino-oxy-indanthrene 721. — Oxydationsprodukte 721. — Reduktionsprodukte 722. — Eigenschaften 725. — *Schema: Oxydation und Reduktion des Indanthrens* 726. — *Tabellen: Anthrachinon-azine und hydroazine* 728; *Reduktionsprodukte des Anthrachinon-azins* 729. — Farbstoffe 730.

III. Hochkondensierte iso- und heterocyclische Systeme . . . . . 732
Einleitung mit Übersicht . . . . . 732
1. Gruppe 1 (Sechskernige Pyrenderivate) . . . . . 733
Anthanthron 736. — Trimethylen-triphenylmethan-triketon 736. — Dibenzo-pyrenchinone 737. — Eigenschaften 739.
2. Gruppe 2 (Helianthrontypus, sieben- bis neunkernig) . . . . . 740
Darstellung 740. — Derivate 742. — Eigenschaften 745.
3. Gruppe 3 (Pyranthrontypus, achtkernig) . . . . . 745
a) Darstellung . . . . . 745
Flavanthren 745. — *Schema: Die stufenweisen Synthesen des Flavanthrens* 748. — Pyranthron 749. — Isopyranthron 752. — Pyranthridon 752.
b) Derivate . . . . . 755
Homologe, Halogen-, Nitro- und Aminoderivate 754. — Reduktionsprodukte 755. — *Schemata: Die Reduktion des Flavanthrens* 760; *Synthese und Reduktion des Pyranthrons und Isopyranthrons* 762.
c) Eigenschaften . . . . . 763
d) *Tabellen: Verbindungen der Pyranthrongruppe* 764; *Reduktionsprodukte des Flavanthrens, Pyranthridons, Pyranthrons und Isopyranthrons* 765. Farbstoffe 764.
4. Gruppe 4 (Pyranthrontypus, zehn- und zwölfkernig) . . . . . 767
Dibenzo-pyranthrone 767. — Pyrazolanthrongelb 768.
5. Gruppe 5 (Perylenderivate vom Violanthrontypus) . . . . . 772
a) Siebenkernige . . . . . 772
b) Neunkernige (Violanthron und Isoviolanthron) . . . . . 773
Darstellung 774. — Derivate 778.
c) Elfkernige (Cyananthren) . . . . . 783
d) *Tabelle: Verbindungen der Violanthrongruppe* 783. — Farbstoffe 784.

IV. Farbstoffe unbekannter Konstitution . . . . . 785

V. Die Stammverbindungen der kondensierten Anthracene . . . 786
*Tabelle: Die Stammverbindungen der kondensierten Anthracene* . . . 791

## E. Radikale der Anthracenreihe.

I. Die Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle . . . . . 792

II. Die Aryl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azyle . . . . . 795

Patentregister . . . . . 797

Autorenregister . . . . . 836

Sachregister . . . . . 846

# Abkürzungen der Literaturstellen.

| | |
|---|---|
| A. | Liebigs Annalen der Chemie. |
| A. Spl. | Liebigs Annalen der Chemie, Supplementbände. |
| A. ch. | Annales de Chimie et de Phys. |
| A. P. | Amerikanisches Patent. |
| Am. | American Chemical Journal. |
| Am. Soc. | Journal of the American Chemical Society. |
| B. | Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft. |
| Bl. | Bulletin de la Société Chimique de Paris. |
| Bl. Mulh. | Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse. |
| Bulet. | Buletinul societatii de sciente din. Bucuresci. |
| C. | Chemisches Zentralblatt. |
| C. r. | Comptes rendus de l'Académie des Sciences. |
| Ch. N. | Chemical News. |
| Ch. Z. | Chemiker-Zeitung. |
| D.R.P. | Deutsches Reichs-Patent. |
| E. P. | Englisches Patent. |
| F. P. | Französisches Patent. |
| Frdl. | Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. |
| Gazz. | Gazzetta chimica italiana. |
| Helv. | Helvetica Chimica Acta. |
| J. | Jahresbericht der Chemie. |
| J. pr. | Journal für praktische Chemie. |
| M. | Monatshefte der Chemie. |
| Mon. | Moniteur Scientifique. |
| R. | Referate der Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft. |
| Rec. | Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. |
| Soc. | Journal of the Chemical Society, London. |
| Z. | Zeitschrift für Chemie. |
| Z. ang. Ch. | Zeitschrift für angewandte Chemie. |
| Z. F. T. | Zeitschrift für Farben- und Textil-Industrie. |
| Ж. | Journal der russischen physikal.-chem. Gesellschaft. |

## Abkürzungen der Firmennamen.

| | |
|---|---|
| Agfa | Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin. |
| Bad. | Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rhein. |
| Bayer | Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld u. Leverkusen. |
| Brit. Dyest. Corp. Ltd. | British Dyestuffs Corporation, Ltd., Huddersfield and Manchester. |
| Cassella | Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. Main. |
| Ciba | Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel. |
| Griesh.-El. | Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. Main. |
| Geigy | J. R. Geigy A.-G., Basel. |
| Höchst | Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst a. Main. |
| I. G. | Interessen-Gemeinschaft Farbenindustrie A.G., Frankfurt a. M. |
| Kalle | Kalle & Co., A.G., Biebrich a. Rhein. |
| Kinzlberger | Kinzlberger & Co., Prag. |
| Soc. St. Denis | Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis (Seine). |
| Wed. | R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen a. Niederrhein. |

## Übersicht über die einschlägigen Buchwerke.


Barry Barnett, E. de: Anthracene and Anthraquinone, London 1921.
Bucherer, H.: Lehrbuch der Farbenchemie, Leipzig 1914.
Fierz-David, H. E.: Künstliche organische Farbstoffe, Berlin 1926.
Formánek, J.: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 1926 (2. Aufl.).
Friedländer, P.: Fortschritte der Teefarbenfabrikation, 1877—1926. 14 Bände.
v. Georgievics-Grandmougin: Lehrbuch der Farbenchemie, 1913 (4. Aufl.).
Gnehm, R.: Die Anthracenfarbstoffe, Braunschweig 1897.
Lunge, G. und Köhler, H.: Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks, 1912. 1. Band.
Mayer, Fr.: Chemie der organischen Farbstoffe, Berlin 1924 (2. Aufl.).
Nietzki, R.: Die Chemie der organischen Farbstoffe, 1906 (5. Aufl.).
Schultz, G.: Farbstofftabellen, Berlin 1923 (6. Aufl.). 2 Bände.
Schultz, G.: Die Chemie des Steinkohlenteers 1900 (3. Aufl.). 1. Band.
Ullmann, Fr.: Enzyklopädie der technischen Chemie, 1914—1923. 12 Bände.
Winther, A.: Zusammenstellung der Patente auf dem Gebiete der organischen Chemie, 1877—1905. 3 Bände.

## Übersicht über die Schemata.


| Nr. | | Seite |
|---|---|---|
| 1 | Genesis wichtiger Anthracenfarbstoffe (und Heilmittel) | 32 |
| 2 | Die wichtigeren Synthesen des Anthracens und seiner Homologen | 36 |
| 3 | Die Zusammenhänge zwischen den Nitroderivaten des Anthracens und des 9,10-Dihydro-anthracens | 104 |
| 4 | Die Zusammenhänge zwischen den Oxydationsstufen des Anthracens und des Dianthranyls | 181 |
| 5 | Die Reduktion des Anthrachinons | 221 |
| 6 | Die Reaktionen der α-Nitro-anthrachinone | 285 |
| 7 | 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon als Ausgangsstoff | 287 |
| 8 | Die Sulfierung des Anthrachinons | 292 |
| 9 | Die Überführung von 1,5-Dinitro-anthrachinon in Anthracenblau | 315 |
| 10 | Die Hydroxylierung des Anthrachinons | 330 |
| 11 | Die Überführung von Oxy-anthrachinonen ineinander durch Reduktion | 334 |
| 12 | Die Bildungsweisen des Alizarinsaphirols B | 448 |
| 13 | Die Bildungsweisen des Chinizaringrüns (Alizarincyaningrüns) | 453 |
| 14 | Verlauf der Nitrierung bei Amino-anthrachinonen und ihren N-Derivaten | 482 |
| 15 | Darstellung und Zusammenhänge zwischen den wichtigsten Chlor-, Nitro- und Amino-anthrachinon-carbonsäuren | 499 |
| 16 | Die Beziehungen zwischen den heteronukleären Oxy-anthrachinon-carbonsäuren | 502 |
| 17 | Die Zusammenhänge zwischen den Stickstoffverbindungen des Anthrachinons | 516 |
| 18 | Die Zusammenhänge zwischen den Schwefelverbindungen des Anthrachinons | 527 |
| 19 | Die Reduktion des Benzanthrons | 573 |
| 20 | Synthese und Reduktion der Coeroxoniumsalze | 657 |
| 21 | Die Bildungsweisen des Indanthrens | 712 |
| 22 | Oxydation und Reduktion des Indanthrens | 726 |
| 23 | Die stufenweisen Synthesen des Flavanthrens | 748 |
| 24 | Die Reduktion des Flavanthrens | 760 |
| 25 | Synthese und Reduktion des Pyranthrons und Isopyranthrons | 762 |


## Übersicht über die Tabellen.


| Nr. | | Seite |
|---|---|---|
| 1 | Die Entwicklung der Anthracenchemie (Geschichtliche Tabelle) | 4 |
| 2 | Hydro-anthracene | 57 |
| 3 | *meso*-Alkyl- und Aryl-anthracene | 66 |
| 4 | *meso*-Alkyl- und Aryl-9,10-dihydro-anthracene | 66 |
| 5 | *meso*-Dialkyl- und Diaryl-anthracene | 67 |
| 6 | *meso*-Dialkyl- und Diaryl-9,10-dihydro-anthracene | 68 |
| 7 | *Bz*-Methyl-anthracene | 82 |
| 8 | Chlor-anthracene | 87 |
| 9 | Brom-anthracene | 88 |
| 10 | Chlor-brom-anthracene | 89 |
| 11 | Halogenadditionsprodukte des Anthracens und der Halogen-anthracene | 90 |
| 12 | Nitroderivate des Anthracens und des 9,10-Dihydro-anthracens | 106 |
| 13 | Anthrole | 116 |
| 14 | Anthramine | 120 |
| 15 | Anthracen-carbonsäuren | 124 |

| Nr. | | Seite |
|---|---|---|
| 16 | Schwefelverbindungen des Anthracens | 132 |
| 17 | Dimere Anthracene | 135 |
| 18 | Hydride von Anthracenderivaten | 141 |
| 19 | *meso*-Derivate des Anthrons | 157 |
| 20 | Derivate des Methylen-anthrons | 159 |
| 21 | Funktionelle und *meso*-Derivate des Anthranols | 161 |
| 22 | Funktionelle und *meso*-Derivate des Oxanthrons | 164 |
| 23 | Funktionelle Derivate des Anthrahydrochinons | 167 |
| 24 | Dihydro-anthranol-Derivate | 169 |
| 25 | *meso*-Peralkylierte und Perarylierte Dihydro-anthranole und Dihydro-anthradiole | 172 |
| 26 | *meso*-Derivate des Dianthranyls | 182 |
| 27 | Derivate des Anthrahydrochinons bzw. Oxanthrons (Leukoverbindungen) | 185 |
| 28 | Derivate des Anthrons bzw. Anthranols (Desoxyverbindungen) | 193 |
| 29 | Derivate des Dihydro-dianthrons | 196 |
| 30 | Beispiele für Kernsynthesen von Anthrachinonderivaten | 250 |
| 31 | Die drei Anthrachinone und ihre *meso*-Derivate | 262 |
| 32 | Hydride des Anthrachinons | 265 |
| 33 | Homologe des Anthrachinons | 268 |
| 34 | Verbindungen der Anthraflavongruppe | 272 |
| 35 | Chlor-anthrachinone | 278 |
| 36 | Brom- und Jod-anthrachinone | 279 |
| 37 | Nitro-anthrachinone | 285 |
| 38 | Chlor-nitro-anthrachinone | 289 |
| 39 | Anthrachinon-sulfosäuren | 300 |
| 40 | Oxy-anthrachinone | 368 |
| 41 | Oxy-methyl-anthrachinone | 380 |
| 42 | Chlor-oxy-anthrachinone | 390 |
| 43 | Brom-oxy-anthrachinone | 391 |
| 44 | Nitro-oxy-anthrachinone | 396 |
| 45 | Oxy-anthrachinon-sulfosäuren | 402 |
| 46 | Amino-anthrachinone | 461 |
| 47 | Amino-oxy-anthrachinone | 462 |
| 48 | Amino-anthrachinon-sulfosäuren | 463 |
| 49 | Chlor-amino-anthrachinone | 478 |
| 50 | Brom-amino-anthrachinone | 479 |
| 51 | Nitro-amino-anthrachinone | 485 |
| 52 | Anthrachinon-carbonsäuren | 497 |
| 53 | Methyl-, Chlor-, Nitro-, Amino- und Oxy-anthrachinon-carbonsäuren | 503 |
| 54 | Stickstoffverbindungen des Anthrachinons (außer Amino-anthrachinonen) | 517 |
| 55 | Schwefelverbindungen des Anthrachinons (außer Sulfosäuren) | 528 |
| 56 | Dianthrachinonyle | 542 |
| 57 | Einfache Benzanthronderivate | 575 |
| 58 | Einfache Perylenderivate | 583 |
| 59 | Die Chinone der Benzologen des Anthracens | 613 |
| 60 | Mit Fünfringen *peri*-kondensierte Anthrone | 622 |
| 61 | Mit Fünfringen kondensierte Anthrachinone | 641 |
| 62 | Mit Sechsringen *peri*-kondensierte Anthrone | 663 |
| 63 | Anthrachinon-acridone | 687 |
| 64 | Anthrachinon-thioxanthone | 692 |
| 65 | Anthrachinon-xanthone | 696 |
| 66 | Mit Sechsringen kondensierte Anthrachinone | 707 |
| 67 | Anthrachinon-azine- und -hydroazine | 728 |
| 68 | Reduktionsprodukte des Anthrachinon-azins | 729 |
| 69 | Verbindungen der Pyranthrongruppe | 764 |
| 70 | Reduktionsprodukte des Flavanthrens, Pyranthridons, Pyranthrons und Isopyranthrons | 765 |
| 71 | Verbindungen der Violanthrongruppe | 783 |
| 72 | Die Stammverbindungen der kondensierten Anthracene | 791 |

# A. Allgemeines.

## I. Die Geschichte der Anthracenfarben.

Die Entdeckung des *Anthracens* fällt in das Jahr 1832, in welchem Dumas und Laurent in den letzten Anteilen des Steinkohlenteers einen Kohlenwasserstoff fanden, dem sie die Formel $C_{30}H_{12}$ (also heutzutage $C_{15}H_{12}$) zuschrieben und den sie *Paranaphthalin* nannten. Laurent untersuchte den Kohlenwasserstoff genauer und änderte den Namen in Anthracen um, der ihm geeigneter schien, die Namen der Derivate (wie z. B. anthracénuse) gemäß seiner Nomenklatur zu bilden. Erst 25 Jahre später, im Jahre 1857, wurden durch Fritzsche unsere Kenntnisse vom Anthracen wesentlich erweitert. Ihm wie auch Anderson, der einige Jahre später die festen Bestandteile des Teers zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung machte und einen Kohlenwasserstoff von derselben Zusammensetzung wie die des von Fritzsche dargestellten beschrieb, gebührt das Verdienst, die richtige Formel ($C_{28}H_{10}$, heute also $C_{14}H_{10}$) ermittelt zu haben. Anderson sprach sich für die Identität seines Kohlenwasserstoffes mit dem von Fritzsche aus; dieser wiederum ließ aber die Identität seiner Verbindung mit der von Laurent dahingestellt, weil sich doch einige Unterschiede gezeigt hatten, wahrscheinlich infolge des höheren Reinheitsgrades des später dargestellten Anthracens.

1866 entdeckte Limpricht die *synthetische Bildung des Anthracens* durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser und im selben Jahre teilte Berthelot mit, daß Anthracen *pyrogen* aus vielen einfacheren Kohlenwasserstoffen entsteht.

Während Berthelot, Limpricht, Graebe und Liebermann den von Anderson als Anthracen beschriebenen Kohlenwasserstoff als chemisches Individuum ansahen, betrachtete ihn Fritzsche als ein Gemisch zweier Körper, die er *Photen* und *Phosen* nannte. Die Größe der Krystalle, die Fritzsche erhielt, sowie ihre Fluorescenz sprechen aber dafür, daß es ihm gelungen ist, ein weitgehend reines Produkt zu erhalten.

*Anthrachinon* war schon von Laurent erhalten worden. Er hatte es anthracénuse genannt, Anderson dagegen Oxanthracen, und Graebe und Liebermann gaben ihm den Namen, den es heute noch führt.

Man wurde auf das Anthracen, das man bis dahin nicht sonderlich beachtet hatte, aufmerksam, als es Graebe und Liebermann im Jahre 1868 gelang, diesen Kohlenwasserstoff aus *Alizarin* durch Zinkstaubdestillation zu erhalten. Damit war der erste entscheidende Schritt zur Aufklärung der Konstitution dieses hochwichtigen Farbstoffes getan, der schon im Altertum

in der Färberei Verwendung gefunden hatte und somit zu den ältesten Farbstoffen zu rechnen ist. Colin und Robiquet hatten das Alizarin im Jahre 1826 aus dem Krapp isoliert, Strecker hatte ganz richtig die empirische Formel ermittelt; die Aufklärung der Konstitution bereitete jedoch Schwierigkeiten. Lange Zeit war es als ein Naphthalinderivat angesehen worden, bis dann eben Graebe und Liebermann mit Hilfe der Zinkstaubdestillation es als ein Anthracenderivat erkannten. Sie betrachteten Alizarin danach als ein Dioxy-anthrachinon, besonders mit Rücksicht auf die Ähnlichkeit mit Naphthazarin, das Liebermann als Dioxy-naphthochinon erkannt hatte.

Die unmittelbare Folge der Einsicht in den Bau des Alizarins war seine *Synthese*, die den beiden Forschern schon im nächsten Jahre, 1869, durch Verschmelzen von 2,3-Dibrom-anthrachinon mit Kali gelang. Trotz der Umständlichkeit des Verfahrens und trotz der mangelhaften Ausbeuten war diese erste Synthese eines natürlichen Farbstoffes ein glänzender Erfolg, der bei den Chemikern das größte Aufsehen erregte. Die entscheidende Verbesserung, die eine technische Darstellung gestattete, rührt von Caro her. Während Graebe und Liebermann keine Sulfosäuren des schwer sulfierbaren Anthrachinons erhalten haben, weil sie nur die damals zu Sulfierungen üblichen Temperaturen angewandt hatten, gelang Caro die Sulfierung durch Erhitzen auf Temperaturen über 200°. Bei der Kalischmelze gab das Sulfosäuregemisch Alizarin, natürlich nicht in reiner Form. Am 25. Juni 1869 meldeten Caro, Graebe und Liebermann dieses neue Verfahren in England zum Patent an, einen Tag später, am 26. Juni 1869 ließ sich W. H. Perkin sen., der Entdecker des ersten künstlichen Farbstoffes, des Mauveins, die gleiche Reaktion patentieren. Er stellte jedoch die Anthrachinon-disulfosäure durch Erhitzen von *ms*-Dichlor-anthracen mit Schwefelsäure dar und mußte von ziemlich reinem Anthracen ausgehen, bekam freilich auch ein vorzügliches Alizarin.

Es entstanden bald viele Alizarinfabriken, und der scharfe Konkurrenzkampf, der einsetzte. führte bald zu einer außerordentlichen Vervollkommnung des technischen Prozesses; der einst so blühende Krappbau aber ging in erstaunlich kurzer Zeit ein.

Perkin zeigte zunächst, daß Alizarin selbst nicht aus einer Disulfosäure entsteht, wie man annehmen konnte, sondern unter Oxydation aus einer Monosulfosäure, während die bei der Sulfierung gleichzeitig entstehenden Disulfosäuren wiederum unter Oxydation Flavopurpurin (Alizarin Gelbstich) und Anthrapurpurin (Alizarin Rotstich), zwei nicht minder wertvolle Farbstoffe liefern. Die *Oxydationsschmelze*, bei der also die Oxydation nicht mehr dem Luftsauerstoff überlassen wird, sondern durch Nitrate oder Chlorate bewirkt wird, wurde von Koch im Jahre 1873 eingeführt. Man lernte dann auch statt der Sulfosäuregemische vornehmlich 2-Sulfosäure zu erzeugen, indem man anhydridreiche Sorten von Oleum zur Sulfierung benutzte (Koch). Der Umstand, daß in der Anthrachinonchemie so häufig rauchende Schwefelsäure benötigt wird, hat geradezu einen Anstoß zur Suche nach einer verbesserten Darstellung von Oleum gegeben, die ja später Knietsch in so vollkommener Weise gelungen ist. Oleum von 45 % Anhydridgehalt wird in der Tat erst seit dem Bestehen der Alizarinfabrikation technisch dargestellt. Die Alkali- und Chloratindustrie verdankte der Alizarinfabrikation gleichfalls einen großen Aufschwung.

Die Anthrachinonchemie wurde nun Schritt für Schritt von der Wissenschaft und Technik ausgebaut. Strobel beobachtete, daß mit Krapp gefärbte Stoffe in salpetrigen Dämpfen orange gefärbt werden, Rosenstiehl wies nach, daß hierbei das orange gefärbte 3-Nitro-alizarin entsteht, und Caro führte dieses dann als Farbstoff in die Technik ein (1876). Es gab seinerseits den Anstoß zur Entdeckung des *Alizarinblaus* durch Prud'homme. Erst Graebe und Liebermann klärten jedoch die Konstitution dieses Farbstoffes als eines Anthrachinonchinolins auf. (Aus diesen Untersuchungen ging dann auch die Entdeckung der Skraupschen Chinolinsynthese hervor.) Noch einige andere Anthrachinonderivate wurden als Farbstoffe nutzbar gemacht. Unter anderem führte Bohn 1886 das *Anthragallol* als sehr wertvollen Farbstoff für Chrombeize in die Technik ein.

Zweimal ist dann noch von seiten der Technik durch Entdeckungen von überragender Wichtigkeit ein Anstoß zur Fortentwicklung der Anthrachinonchemie gekommen, das erste Mal, als Bohn im Jahre 1888 die direkte *Hydroxylierung* des Alizarinblaus durch rauchende Schwefelsäure entdeckte. *Alizarinblaugrün*, *Alizaringrün* und *Alizarinindigblau* waren die ersten so dargestellten Farbstoffe.

Als nun R. E. Schmidt unabhängig von Bohn dieselbe Reaktion gefunden und in ihrer allgemeinen Anwendbarkeit erkannt hatte, kam neues Leben in die Anthrachinonchemie, die damals schon zu einem gewissen Abschluß gekommen zu sein schien. Es wurde durch die *Bohn-Schmidtsche Reaktion* nicht nur eine Reihe wertvoller Polyoxy-anthrachinone wie die *Bordeaux*, die *Alizarincyanine* und *Anthracenblaufarbstoffe* dargestellt, sondern es waren auch wertvolle Ausgangsmaterialien bequem zugänglich geworden. Unter den Farbstoffen, die im Anschluß daran gefunden wurden, sind hervorzuheben *Alizarincyaningrün* (1894) und *Alizarinsaphirol* (1897). Wertvolle blaue Farbstoffe lernte man ferner durch die Untersuchungen Bohns aus den ja leicht zugänglichen Dinitro-anthrachinonen zu gewinnen.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte die Einführung der Anwendung von *Borsäure* durch R. E. Schmidt (1895). Sie erwies sich nicht nur von größtem Nutzen bei Hydroxylierungen des Anthrachinons, sondern auch von entscheidender Wirkung bei anderen Reaktionen wie Nitrierungen, Sulfierungen usw. Im Jahre 1903 ist ein weiterer großer Fortschritt zu verzeichnen; Iljinski und R. E. Schmidt machten unabhängig voneinander die wichtige Entdeckung, daß *Quecksilber* bei der Sulfierung ausschließlich $\alpha$-Derivate entstehen läßt, während bisher auf direktem Wege nur $\beta$-Sulfosäuren des Anthrachinons zugänglich gewesen waren.

Der letzte große Anstoß ist der Anthrachinonchemie in den Jahren 1901—1906 gekommen, in denen durch die Entdeckung des *Indanthrens* und *Flavanthrens* durch Bohn, des *Pyranthrons* durch Scholl, des *Benzanthrons* und des *Violanthrons* durch Bally und des *Anthraflavons* durch Isler ein neues großes Gebiet von Farbstoffen, das der *Anthrachinonküpenfarbstoffe* erschlossen wurde, während man bis dahin im wesentlichen nur *Beizen-* und *Säurefarbstoffe* des Anthrachinons kennengelernt hatte. Die außerordentlichen Echtheitseigenschaften der neuen Farbstoffe führte eine rege, von zahlreichen Erfolgen gekrönte Suche nach neuen Vertretern dieser Klasse herbei.

Andere, im Vergleich zu diesen vielfach sehr hochmolekularen Verbindungen recht einfach gebaute Küpenfarbstoffe wurden von R. E. Schmidt

in den Acylamino-anthrachinonen entdeckt und als *Algolfarben Bayer* auf den Markt gebracht. Sie erreichen nicht die unerhörte Echtheit der „Indanthrenfarben", können aber leicht in fast allen Tönen des Spektrums hergestellt werden.

Die neuesten Untersuchungen behandeln vorwiegend das Gebiet der Benzanthronküpenfarbstoffe.

Man sieht aus dieser kurzen historischen Übersicht, daß sich die Entwicklung der Anthracenfarben in drei Stufen vollzog, die den drei Hauptklassen der Anthracenfarben entsprechen: Nach einer langen Periode der ausschließlichen Verwendung von Beizenfarbstoffen kamen die Säurefarbstoffe, bald darauf als besondere Überraschung die Küpenfarbstoffe.

Tabelle 1.

**Die Entwicklung der Anthracenchemie.**

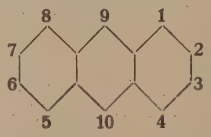
| | | |
|---|---|---|
| 1826 | Isolierung des Alizarins | Colin u. Robiquet |
| 1832 | Entdeckung des Anthracens | Dumas u. Laurent |
| 1835 | Entdeckung des Anthrachinons | Laurent |
| 1836 | Synthese der Rufigallussäure | Robiquet |
| 1857 | Untersuchung des Anthracens | Fritzsche |
| 1862 | Untersuchung des Anthracens | Anderson |
| 1865 | Isolierung des Purpuroxanthins | Schützenberger u. Schiffert |
| 1866 | Erste Synthese des Anthracens | Limpricht |
| 1867 | Entdeckung des Dianthracens | Fritzsche |
| 1868 | Gewinnung von Anthracen durch Zinkstaubdestillation des Alizarins | Graebe u. Liebermann |
| 1869 | Erste Synthesen des Alizarins | Graebe, Liebermann u. Caro; Perkin |
| 1870 | Entdeckung des Anthrahydrochinons und der Liebermannschen Reaktion auf Anthrachinone | Graebe u. Liebermann |
| 1871 | Entdeckung des Coeruleins | v. Baeyer |
| 1873 | Erste direkte Anthrachinonsynthese | Behr u. v. Dorp |
| | Synthese des Chinizarins | Grimm |
| | Einführung der Oxydationsschmelze unter Zusatz von Salpeter in die Technik | Koch |
| | Lucksche Anthracenprobe | Luck (Höchst) |
| | Darstellung des 1-Nitro-anthrachinons | Boettger u. Petersen |
| 1874 | Erste Synthese des Anthrachinons aus Benzoyl-benzoesäure | Behr u. v. Dorp |
| | 1- und 2-Oxy-anthrachinon | v. Bayer u. Caro |
| | Synthese des 2-Methyl-anthracens | |
| 1875 | Erkennung der Chrysophansäure als Dioxy-methyl-anthrachinon | Liebermann u. O. Fischer |
| 1876 | Entdeckung des Anthrons | Liebermann u. Topf |
| | Chrysazin | Liebermann |
| | Anthrarufin, Anthraflavin, Isoanthraflavin, Flavopurpurin und Anthrapurpurin | Rosenstiehl; Schunck u. Roemer |
| | 3-Nitro-alizarin | Rosenstiehl |
| | 4-Nitro-alizarin | Perkin |
| 1877 | Entdeckung des Alizarinblaus | Prud'homme |
| | Synthese des Anthragallols | Seuberlich |
| 1881 | Entdeckung des Dihydro-anthranols | v. Perger |
| | Dinitrierung des Anthrachinons | Boettger u. Petersen |
| 1882 | Untersuchungen über die Reduktionsprodukte des Anthrachinons | Liebermann u. Mitarbeiter |

| | | |
|---|---|---|
| 1883 | α-Dinitro-anthrachinone | Roemer |
| 1887 | Regel von Liebermann u. v. Kostanecki | Liebermann u. v. Kostanecki |
| | Chinalizarin (Alizarinbordeaux) | Liebermann u. Wense |
| 1888 | Entdeckung der Bohnschen Reaktion | Bohn (Bad.) |
| 1890—1897 | Übertragung der Bohnschen Reaktion auf Anthrachinon und Oxy-anthrachinone | R. E. Schmidt (Bayer) |
| 1891 | Alizarincyanine und Anthracenblau, Anthradichinone | Bayer |
| 1891—1896 | Anthracenblau aus α-Dinitro-anthrachinonen | Bad. |
| 1893 | Hydroxylamino-anthrachinone | R. E. Schmidt u. Gattermann (Bayer) |
| 1893 | β-Nitrierung der Borsäureester | R. E. Schmidt (Bayer) |
| 1894 | Alizarin-blauschwarz und -cyaningrün | R. E. Schmidt (Bayer) |
| 1894—1906 | Hauptperiode der Gewinnung von Aminoanthrachinonderivaten durch Austausch negativer Gruppen u. Hydroxylgruppen | Bayer, Bad., Höchst |
| 1895 | Entdeckung des 1,2-Anthrachinons | Lagodzinski |
| 1897 | Alizarinsaphirol | Bayer |
| 1898 | Kalk-Druckschmelze von Sulfosäuren | Höchst |
| 1900—1904 | Untersuchungen über Nitroderivate des Anthracens | Meisenheimer u. Mitarbeiter |
| 1901 | Entdeckung des Indanthrens und Flavanthrens | Bohn (Bad.) |
| | Amino-anthrachinone aus Anthrachinonsulfosäuren | Bayer |
| 1902—1904 | Sulfierung des Anthrachinons in Gegenwart von Quecksilber | R. E. Schmidt; Iljinski |
| 1903 | Sulfierung des Alizarins und der Anthraflavinsäure in Gegenwart von Quecksilber | Iljinski (Wed.) |
| 1903—1905 | Untersuchungen über *ms*-Derivate des Anthracens | Haller u. Guyot |
| 1903—1907 | Untersuchungen über Indanthren | Scholl u. Mitarbeiter |
| 1903—1910 | Anthrimide | Bayer, Bad. |
| 1904 | Entdeckung des Benzanthrons und Violanthrons | Bally (Bad.) |
| 1905 | Entdeckung des Pyranthrons | Scholl |
| | Entdeckung des Anthraflavons | Isler (Bad.) |
| 1906 | Entdeckung des 1,4-Anthrachinons | Lagodzinski; Dienel |
| | Entdeckung des Isoviolanthrons | Bally (Bad.) |
| | Entdeckung des Helianthrons | Scholl u. Mansfeld |
| | Darstellung des ersten Anthrachinon-acridons | Bad. |
| 1907—1910 | Untersuchungen über Flavanthren | Scholl u. Mitarbeiter |
| 1909 | Acylamino-anthrachinone | Bayer |
| | Harnstoffe des Anthrachinons | Höchst |
| 1909—1920 | Untersuchung und Aufklärung der Karminsäure und Kermessäure | Dimroth u. Mitarbeiter |
| 1910 | Entdeckung des Perylens | Scholl u. Weitzenböck |
| 1911 | Untersuchungen über die Keto-Enol-Tautomerie bei *ms*-Oxy-anthracenen | K. H. Meyer u. Mitarbeiter |
| | Darstellung des 1-Methyl-anthracens | O. Fischer u. Sapper |
| | Toluolsulfamid-Methode zur Darstellung von Amino-anthrachinonen | Ullmann u. Fodor |
| 1911—1918 | Synthesen von Anthrachinon-acridonen | Ullmann, Schaarschmidt |
| 1912 | Synthesen mittels der *peri*-Methode | Scholl u. Seer |
| | Anthrachinon-mercaptane | Gattermann |
| 1913 | Untersuchung über Halogen-anthracene und Anthracen-halogenide | K. H. Meyer u. Zahn |

| | | |
|---|---|---|
| 1915 | Entdeckung der Aroyl-oxanthronyle | Schaarschmidt |
| 1916—1921 | Anthrapolychinone | Dimroth u. Mitarbeiter |
| 1918—1927 | Untersuchungen über Perylen | Zinke u. Mitarbeiter |
| 1921—1923 | Untersuchung der Aroyl-oxanthronyle | Scholl u. Mitarbeiter |
| 1921—1926 | Innerkomplexe Borsäureester der Oxyanthrachinone | Dimroth u. Mitarbeiter |
| 1922 | Synthese der Chrysophansäure und des Emodins | Eder und Widmer |
| 1923—1927 | Untersuchungen über *ms*-Derivate des Anthracens | Barnett u. Mitarbeiter |
| 1924 | Synthese des Emodins | Jacobson u. Adams |
| 1924—1927 | Untersuchungen über die Hydrierungsprodukte des Anthracens, Anthrachinons und Benzanthrons | Schroeter; Skita; v. Braun u. Bayer |
| 1925 | Synthese des Isoviolanthrons aus Perylen | Zinke u. Mitarbeiter |

## II. Die Nomenklatur der Anthracenchemie.

Von den 14 Kohlenstoffatomen des Anthracens werden die 10 mit Wasserstoff verbundenen folgendermaßen numeriert:




In Anthracenderivaten mit nur einem Substituenten werden aber zweckmäßig die gleichwertigen Stellen 1, 4, 5 und 8 allgemein mit $\alpha$, die Stellen 2, 3, 6 und 7 mit $\beta$ und die Stellen 9 und 10 mit *ms* (*meso*) oder seltener $\gamma$ bezeichnet. Die von M. M. Richter[1]) als dringend notwendig hingestellte Bezifferung auch der wasserstoff-freien C-Atome eines Ringsystems hat sich weder allgemein durchgesetzt noch in der Anthracenreihe als notwendig oder zweckmäßig erwiesen.

Schwieriger ist die Frage nach einer rationellen Nomenklatur der in der Anthracenchemie so stark vertretenen polycyclischen Kohlenwasserstoffe mit Kondensation der einzelnen Ringe. Allgemein üblich ist es, durch die Vorsilben Benzo-, Naphtho-, Anthro-, Phenanthro- die mit andern Komplexen kondensierten Komplexe zu bezeichnen, doch werden diese Vorsilben leider in zweierlei Weise gebraucht. Die einen Autoren, wie etwa Graebe[2]), denken sich in einfacheren Mehrkernsystemen wie z. B. Anthracen einzelne Benzolkerne durch Naphthalin-, Anthracen-, Phenanthren-Kerne *ersetzt*, andere, wie Hantzsch[3]), drücken dagegen auch im Namen durch *Zufügung* jener Silben zu dem unveränderten Namen der Stammkohlenwasserstoffe die Kondensation beider Komplexe aus. Die Kohlenwasserstoffe *Chrysen* (I) und *Picen* (II)

I.

II.

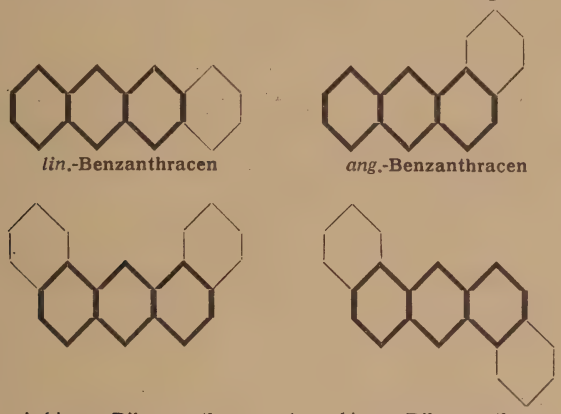
[1]) M. M. Richter, B. **29**, 586 (1896).

[2]) Graebe, B. **27**, 3066 (1894); A. **340**, 259 (1905).

[3]) Hantzsch und Pfeiffer, B. **19**, 1302 (1886). — Hantzsch und Weber, B. **20**, 3119 (1887).

die bei der ersten Gebrauchsweise die Namen *Naphtho-phenanthren* bzw. *Dinaphtho-phenanthren* erhalten, müssen bei Annahme der zweiten Gebrauchsweise als *Benzo-phenanthren* bzw. *Dibenzo-phenanthren* bezeichnet werden. Es ist sehr zu wünschen, daß die weniger anschauliche, ja verwirrende erste Bezeichnungsweise völlig der anderen Platz macht.

Durch Eindeutigkeit, Anschaulichkeit und relative Einfachheit zeichnet sich das von Scholl[1]) vorgeschlagene Nomenklatursystem aus, das auch komplizierte Gebilde mit umfaßt. Dieser Autor übernimmt von Hinsberg[2]) für die Orthokondensation von Sechsringen den Ausdruck „Anellierung" (von anellus = kleiner Ring) und unterscheidet linear, angular, cis-bisangular und trans-bisangular anellierte Systeme. Folgende Beispiele werden besser als Definitionen den Unterschied klarlegen.



*lin.*-Benzanthracen *ang.*-Benzanthracen

*cis-bisang.*-Dibenzanthracen *trans-bisang.*-Dibenzanthracen

Bei einfachen Systemen kommt man mit dieser äußerst anschaulichen Bezeichnungsweise ohne Ortsangaben durch Zahlen aus, kompliziertere Systeme werden nach Scholl in folgender Weise eindeutig bezeichnet:

1. Man betrachtet die Verbindung als Derivat des Anthracens, die „aufgepfropften" Kerne als Substituenten. Der Anthracenring wird in üblicher Weise beziffert. Man beginnt mit jener $\alpha$-Stellung, die entweder auch dem aufgepfropften Kern angehört oder ihm bzw. dem leichtesten seiner Ringatome am nächsten liegt.

2. Sind dem Anthracenkern zwei oder mehr voneinander unabhängige Kerne aufgepfropft, so ist für den Beginn der Bezifferung der Pfröpfling von einfachster Zusammensetzung und dichtester Angliederung, also auch der isocyclische vor dem heterocyclischen maßgebend.

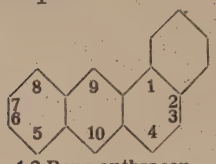
3. Zur Ortsbezeichnung der Substituenten erhält jeder dieser Kerne eine selbständige Bezifferung, beginnend an seinem dem niedriger bezifferten C-Atom des Anthracenkernes sich anschließenden Ende. Bei heterocyclischen Pfröpflingen können auch griechische Buchstaben verwandt werden. Vor die Ziffer oder den Buchstaben setzt man die üblichen Zeichen des aufgepfropften Kernes (*Bz* für Benzol, *Py* für Pyridin, *Nt* für Naphthalin usw.). Die einfachen Substituenten des Anthracenkernes werden im allgemeinen vor die Substituenten der aufgepfropften Kerne gesetzt.

4. Bei hochgegliederten Systemen mit 2 oder mehr selbständigen

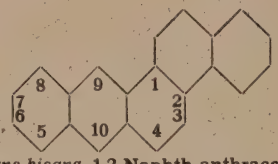
[1]) Scholl, B. 44, 1662 (1911).
[2]) Hinsberg, A. 319, 257 (1912).

Anthracenkernen wird die Strukturformel für die Ortsbezeichnung nach den Anthracenkernen in der Weise abgeteilt, daß möglichst gleichartige und dicht gegliederte Gruppen entstehen. Jede dieser Gruppen wird für sich beziffert und die Ziffern der einzelnen Anthracenkerne nebst den Buchstabenzeichen der entsprechenden Pfröpflinge durch Akzente voneinander unterschieden.

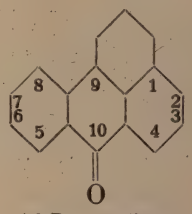
Beispiele zu 1:



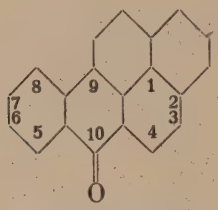
1,2-Benz-anthracen



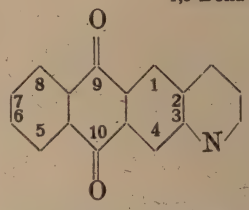
*trans-bisang.*-1,2-Naphth-anthracen



1,9-Benz-anthron

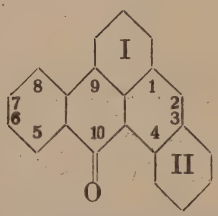


2,9-Naphth-anthron

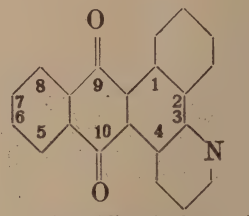


2,3-Pyridino-anthrachinon

Beispiele zu 2:

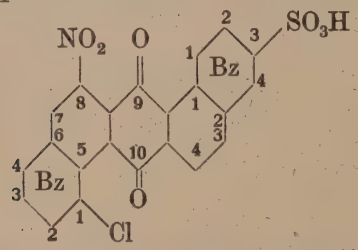


3,4-Benzo-1,9-benz-anthron (Ring I ist dichter angegliedert als Ring II)

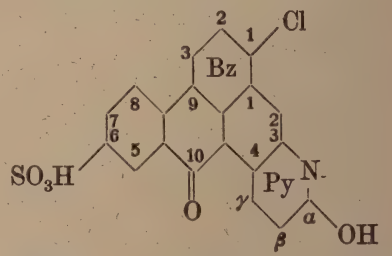


3,4-Pyridino-1,2-benz-anthrachinon

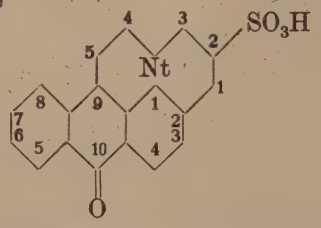
Beispiele zu 3:



8-Nitro-[5,6]-*Bz*-1-chlor-1,2,5,6-dibenz-anthrachinon-[1,2]-*Bz*-3-sulfosäure

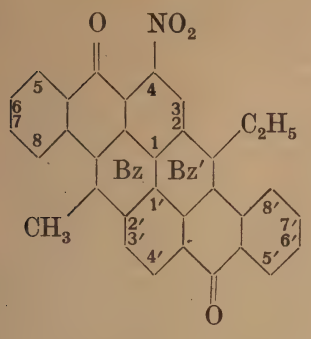


*Bz*-1-Chlor-*Py*-α-oxy-3(N),4-pyridino-1,9-benz-anthron-6-sulfosäure

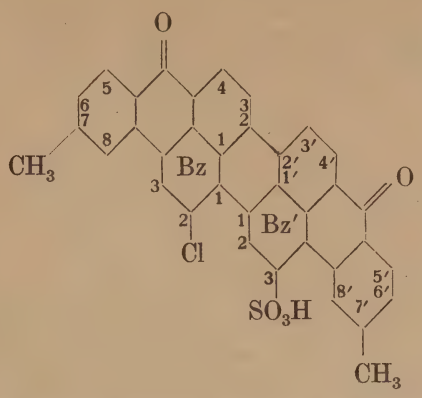


2,9-Naphth-anthron-*Nt*-2-sulfosäure

Beispiele zu 4:



4-Nitro-*Bz*-methyl-*Bz'*-äthyl-pyranthron

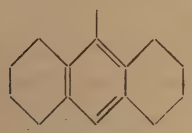


7,7'-Dimethyl-*Bz*-2-chlor-violanthron-*Bz'*-3-sulfosäure

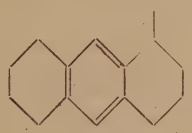
Es liegt auf der Hand, daß bei sehr komplizierten Systemen auch das beste Nomenklatursystem versagt. Hier ist das einzig angebrachte, die Strukturformel zusammen mit einem Trivialnamen zu geben.

Auf jeden Fall muß nach unserer Meinung mit Scholl an einer festen Bezifferung der Anthracenkerne festgehalten werden; es ist nicht angängig, nach Graebes Vorschlag für jede Stellung der kondensierten Kerne eine neue durchgehende Bezifferung des ganzen Systems anzuwenden.

Empfehlenswert sind folgende Radikalbezeichnungen:

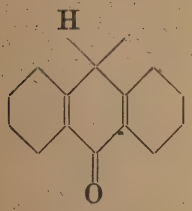


Anthranyl-[1])

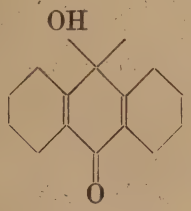


α-Anthryl-

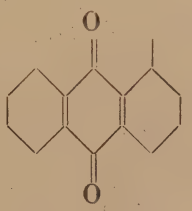
β-Anthryl-



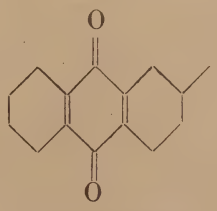
Anthronyl-



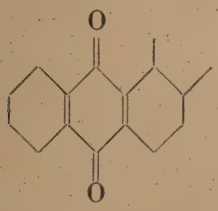
Oxanthronyl-



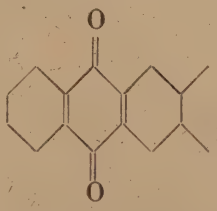
α-Anthrachinonyl-



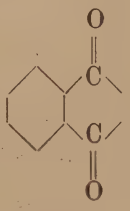
β-Anthrachinonyl-



1,2-Anthrachinonylen-



2,3-Anthrachinonylen-

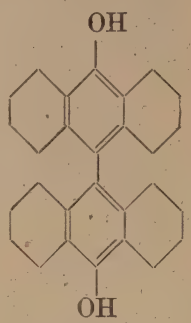


Phthaloyl-

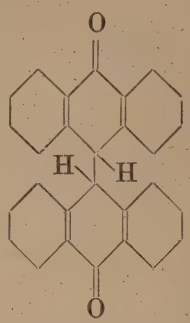
[1]) Schulze, B. 18, 3034 (1885).

Leider nicht ganz einheitlich ist die Bezeichnung gewisser *Dianthranyl-derivate*. In diesem Buche ist folgende Nomenklatur zugrundegelegt worden (in Klammern die anderen, namentlich in der älteren Literatur angewandten Namen):

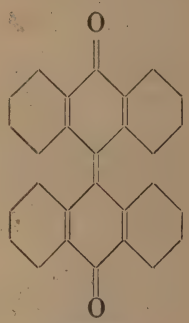
**Dianthranyl[1])**
**(Dianthryl,**
**Dianthracyl)**




**Dianthranol**

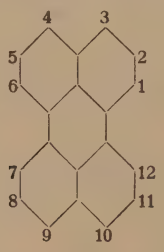



**Dihydro-dianthron[2])**
**(Dianthron)**

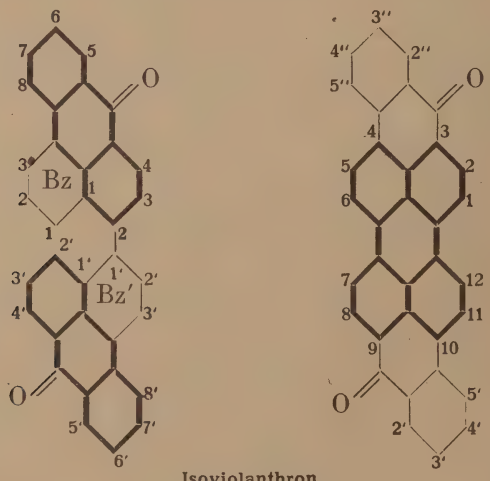



**Dianthron[2])**
**(Bianthron,**
**Dianthrachinon)**

*Perylen* hat eine besondere Bezifferung erhalten:




*Violanthron* und *Isoviolanthron* können verschieden beziffert werden, je nachdem, ob man die beiden Anthron-(Benzanthron-)Systeme oder ob man das Perylen als Zentren ansieht:




**Isoviolanthron**

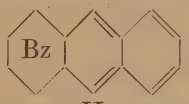
[1]) Schulze, B. **18**, 3034 (1885).
[2]) Scholl und Mansfeld, B. **43**, 1736 (1910).

## III. Konstitutionsfragen.

Im Anthracen lassen sich die Doppelbindungen nicht so verteilen, daß alle drei Einzelringe als Benzolkerne im Sinne der Kekuléschen Theorie erscheinen. Früher benutzte man meist die Formel:

I.

nach welcher nur die beiden äußeren Sechsringe als wahre Benzolringe aufgefaßt wurden[1]). Armstrong[2]) schlug als erster unter Verzicht auf die *meso-para-Bindung* eine Formel mit chinoiden Bindungen und nur einem wahren (zentrischen) Benzolkern vor:




II.

Auch Hinsberg[3]) lehnte *p*-Bindungen im Anthracen wie in allen kondensierten Systemen aus Sechsringen ab und empfahl die Armstrongsche Formel aus Gründen, die der Spannungstheorie entnommen waren. Bei Annahme dieser *p*-Bindung müßte z. B. in Systemen von 3, 4 und 5 linear anellierten Sechsringen entgegen der Erfahrung dieselbe Spannung herrschen, weil alle drei Systeme nur eine Stelle besitzen, an welcher Spannung vorhanden ist, nämlich eben die *p*-Bindung; während die zunehmende Häufung ortho-chinoider Gruppierungen die mit der Zahl der kondensierten Systeme zunehmende Instabilität gut erklärt.

Kehrmann[4]) und später auch Scholl[5]) wiesen darauf hin, daß die farbige Natur vieler einfacher Anthracenderivate für eine *ortho-chinoide Struktur* spricht; der letztgenannte Autor zeigte auch, daß sich die Bildungsweise und Eigenschaften der Reduktionsprodukte des Flavanthrens nur auf Grund einer ortho-chinoiden Struktur ungezwungen erklären lassen. Ein sehr starkes Argument gegen die *ms-p*-Bindung lieferte Schlenk[6]), indem er zeigte, daß Anthracen sogar ungewöhnlich leicht 2 Atome Natrium addiert, was ein nach Formel I gebauter Körper (mit valenzchemisch gesättigtem Mittelring) nicht tun sollte. Colver und Noyes[7]) führen gegen die Brückenformel eine unterhalb 100° verlaufende Synthese des Anthracens aus einem Naphthalinderivat an (vgl. S. 38). v. Auwers[8]) konnte schließlich auch auf spektrochemischem Wege die Unhaltbarkeit der Formel I dartun. Er glaubt auch durch das spektrochemische Verhalten der Biderivate zwischen der aromatisch-

---

[1]) Vgl. auch Shearer, Proc. Phys. Soc. **35**, 81 (1923). — Ingold, Soc. **123**, 2069 (1923).

[2]) Armstrong, Proc. **1890**, 101; B. **24**, 728 (1891).

[3]) Hinsberg, A. **319**, 282 (1901); B. **38**, 2801 (1905).

[4]) Kehrmann, B. **27**, 3348 (1894).

[5]) Scholl, B. **41**, 2311 (1908).

[6]) Schlenk, B. **47**, 479 (1914).

[7]) Colver und Noyes, Am. Soc. **43**, 898 (1921).

[8]) v. Auwers, B. **53**, 941 (1920); A. **430**, 254 (1923). — Vgl. Barnett, Cook und Wiltshire, Soc. **1927**, 1724.

olefinischen Armstrongschen Formel und der *sieben fortlaufend konjugierte Doppelbindungen* enthaltenden Formel:

III.

zugunsten der letzteren entscheiden zu können.

Es ist in diesem System dauernde Oszillation der Doppelbindungen anzunehmen. De Barry Barnett[1]) tritt dieser Anschauung bei, um dem Nichtvorhandensein einer Isomerie der Monosubstitutionsprodukte des Anthracens Ausdruck zu verleihen, er sucht aber zwischen der ältesten Formel mit *p*-Bindung (I) und der neuesten v. Auwersschen (III) dadurch zu vermitteln, daß er Formel I als Durchgangsstadium der Oszillation auffaßt:

Zu einer durchaus symmetrischen Auffassung des Anthracens war übrigens auch Bamberger[2]) durch Übertragung seiner Anschauung vom Bau des Naphthalins auf mehrkernige sechsgliedrige Ringsysteme gelangt. Ihm stellte sich die Formel folgendermaßen dar:

Vom Standpunkte der *Partialvalenz-Theorie* hat Thiele[3]) die Formel:

erörtert, die zweifellos sehr gut die Reaktivität der *ms*-Kohlenstoffatome zum Ausdruck bringt und auch von Meisenheimer[4]), sowie von K. H. Meyer[5]) in der Chemie der *ms*-Kohlenstoffatome mit Erfolg benutzt worden ist.

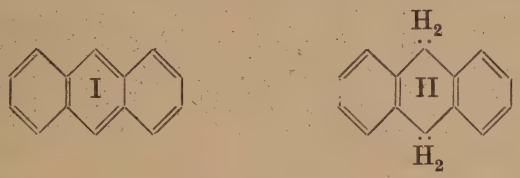
Elektronentheoretische Vorstellungen vom Bau des Anthracens sind von Kaufmann[6]) und von Stark[7]) entwickelt worden. Beutler[8]) zeigte, wie man die gleichzeitige Reaktion der *ms*-Kohlenstoffatome erklären kann, ohne eine direkte Bindung zwischen ihnen anzunehmen. Die Spannung, die durch die Reaktion eines der beiden entsteht, überträgt sich durch Elektronenverschiebung auf das symmetrisch in *p*-Stellung gelegene Atom und läßt auch dieses in Reaktion treten.

Schlenk (Vortrag v. d. D. chem. Ges. v. 16. 1. 28) hat aus den bei 9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäuren usw. von ihm aufgefundenen drei Isomeren auf eine Neigung der beiden äußeren Ringe nach der gleichen Seite geschlossen.

[1]) Barnett, Anthracene and Anthraquinone, S. 19.
[2]) Bamberger, A. **257**, 52 (1890). — Vgl. Obermiller, J. pr. [2] **75**, 35 (1907).
[3]) Thiele, A. **306**, 141 (1899). [4]) Meisenheimer, A. **323**, 211 (1901).
[5]) K. H. Meyer, A. **379**, 51 (1911); A. **396**, 133 u. 152 (1913).
[6]) Kaufmann, Die Valenzlehre (1910), S. 539.
[7]) Stark, Die Elektrizität im chem. Atom (1915), S. 105.
[8]) Beutler, Z. a. Ch. **120**, 43.

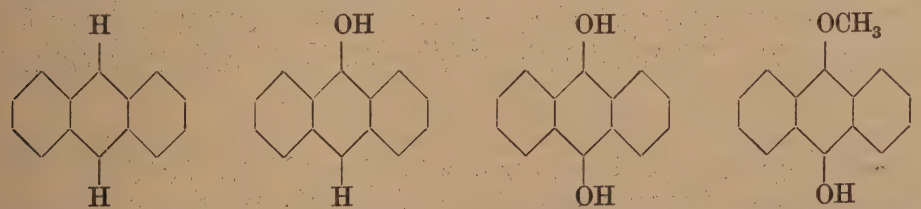
## IV. Die Zusammenhänge zwischen Fluoreszenz und Konstitution bei Anthracenderivaten.

Liebermann[1]) hat schon im Jahre 1880 erkannt, daß ein Zusammenhang zwischen der Fluoreszenz und der Konstitution von Anthracenderivaten besteht und hat darüber eine Regel aufgestellt, die auch heute noch in fast allen Fällen zutrifft. Sie besagt ganz einfach, daß Anthracen und alle seine Derivate, deren Mittelkern noch wie der des Anthracens gebaut ist, also nach neuesten Anschauungen ortho-chinoide Struktur (I) gesitzt, fluoreszieren, während 9,10-Dihydro-anthracen und seine Derivate (z. B. auch Anthrachinon), mit *para*-chinoider Struktur (II) nicht fluoreszieren.




Vom Standpunkt der älteren Anschauung von der „Parabindung" oder „Brückenbindung" im Mittelkern läßt sich die Regel so aussprechen: Nur solche Anthracenderivate fluoreszieren, die eine Brückenbindung enthalten. Die Regel ist so zuverlässig, daß Vorhandensein oder Abwesenheit von Fluoreszenz in vielen Fällen als ein gewichtiges Argument für oder gegen eine bestimmte Strukturformel betrachtet werden kann. Besonders augenfällig bestätigt sich die Regel bei den *ms*-Oxyderivaten und ihren Tautomeren. Hier ist die Fluoreszenz ein auch für quantitative Bestimmungen brauchbarer Indikator für die Anwesenheit von Enolformen (vgl. S. 200). In der Tat fluoreszieren jedoch auch einige 9,10-Dihydro-anthracenderivate[2]). Vgl. S. 178.

Die *Liebermannsche Regel* gibt freilich nur die Grundlage; für die einzelnen Fälle muß die fluoreszenzschwächende oder -vernichtende Kraft bestimmter Gruppen, besonders der Nitrogruppe, beachtet werden. So wird man bei keinem Nitroderivat des Anthracens Fluoreszenz beobachten können. Einführung von Hydroxylgruppen in *ms*-Stellung verstärkt die Fluoreszenz und verschiebt sie ins Grün. O-Methylierung dieser Oxykörper erhöht zwar die Farbe bis zur Farblosigkeit, läßt aber Farbe und Intensität der Fluoreszenz unverändert. Acetylierung und Benzoylierung schwächen letztere dagegen teilweise bis zur Vernichtung[3]):

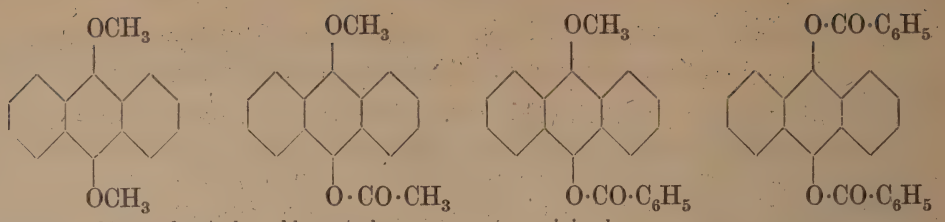



Fluoreszenz: blau, schwach — blau, sehr stark — grün, sehr stark — blaugrün, sehr stark

[1]) Liebermann, B. **13**, 913 (1880).

[2]) W. Schlenk, Privatmitteilung nach eigenen Beobachtungen und Soc. **123**, 380 (1923); **126**, 236 (1926).

[3]) K. H. Meyer, A. **379**, 37 (1911).




Bei den Seitenkern-Oxyderivaten verschiebt Salzbildung die Fluoreszenzfarbe von blau nach grün; umgekehrt geht bei den Anthraminen die Fluoreszenzfarbe durch Acetylierung von grün in blau über, und Salzbildung vernichtet die Fluoreszenz völlig. Vertiefung der Fluoreszenzfarbe bis zu violetten Tönen tritt ein, wenn sich in 9- und 10-Stellung zu gleicher Zeit Arylreste (Phenyl, Naphthyl, Benzhydryl) befinden (vgl. die Tabelle auf S. 67).

Dianthracen und seine Derivate fluoreszieren nicht, in Übereinstimmung mit der Linebargerschen Formel:

## V. Die Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution bei Anthrachinonderivaten.

Es mögen hier einige allgemeine Betrachtungen über die Abhängigkeit der Farbe einfacher Anthrachinonderivate von der Art und Stellung der Substituenten ihren Platz finden[1]). Dabei ist zu beachten, daß besonders bei Beizenfarbstof en die Farbe des Farbstoffes und der Färbung auf der Faser durchaus nicht übereinstimmen, während andererseits besonders bei Küpenfarbstoffen die Farbe der fein verteilten (z. B. aus konzentrierter Schwefelsäure durch Wasser gefällten) Substanz der Färbung auf der Faser gleicht. Die Zusammenhänge zwischen der Konstitution und den Tönen der mit Oxy-anthrachinonen erzielten Beizenfärbungen sind deshalb auch an anderer Stelle behandelt worden. Daß die *Tiefe der Färbung* einer Substanz an sich gar nichts mit dem *Farbstoffcharakter* zu tun hat, lehrt sehr gut das Beispiel der Amino-anthrachinone, bei denen Acylierung den Farbton von tiefroten bis zu gelben Tönen aufhellt, gleichzeitig aber eine starke Erhöhung der Affinität zur Faser bewirkt.

Chromophore im Anthrachinon sind die beiden Ringcarbonyle; das Anthrachinon selbst ist aber so gut wie farblos (in feiner Verteilung), und es sind auxochrome Gruppen notwendig, um Färbung zu erzeugen. Die Gruppen, die hier in ihrer auxochromen Wirkung zu betrachten sind, sind im wesentlichen die *Hydroxyl-*, *Sulfhydryl-* und *Aminogruppe*. *Nitrogruppen*, *Chloratome* und *Sulfogruppen* haben geringeren Einfluß auf die Farbe. Die Wir-

[1]) Vgl. auch R. E. Schmidt, Bl. Mulh. 84, 409 (1914); Z. angew. 41, 41, 80 (1928).

kung der *Bromatome*, welche die der Chloratome überwiegt, ist immerhin schon beachtenswert.

Es lassen sich nun einige Regeln von so allgemeiner Gültigkeit aufstellen, daß man mit ihrer Hilfe die Farbe der einfachen Anthrachinonderivate ziemlich gut voraussagen kann. Diese Regeln sind folgende:

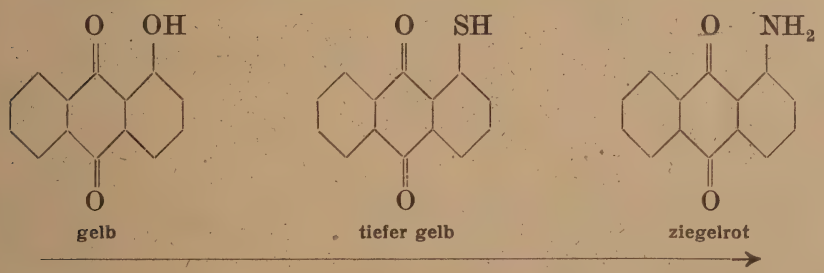
1. Die Aminogruppe wirkt stärker auxochrom als die Sulfhydrylgruppe, diese wieder stärker als die Hydroxylgruppe. (Die vollständige Reihe ist: $NH_2 > SH > OH > Br > Cl > NO_2$.)

2. Acylierung *erhöht*[1]) die Farbe mehr oder minder stark; Alkylierung und noch mehr Arylierung hat eine ausgesprochen farbvertiefende Wirkung auf die Aminogruppe, wirkt dagegen farberhöhend auf die Hydroxyl- und Sulfhydrylgruppe, wenn auch hier bisweilen kaum eine Wirkung zu spüren ist. Salzbildung *vernichtet* die Farbe bei der *basischen* Aminogruppe, *vertieft* die Farbe beträchtlich bei den *sauren* Gruppen OH und SH.

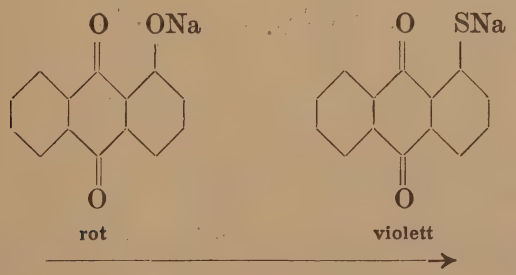
3. Die Wirkung $\alpha$-ständiger Auxochrome ist stärker als diejenige $\beta$-ständiger.

4. Im allgemeinen addieren mehrere Auxochrome ihre Wirkung. Von den Biderivaten sind aber stets die 1,4-Derivate am tiefsten[2]) gefärbt. Bestimmte Unterschiede zwischen 1,5- und 1,8-Stellung lassen sich nicht feststellen.

Beispiele[3]) zu 1. Man vergleiche zunächst die drei $\alpha$-Monoderivate:




Deutlicher wird aber der Unterschied zwischen den beiden ersten, wenn man ihre Natriumsalze vergleicht:

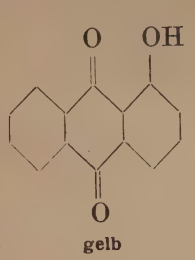



[1]) Unter Erhöhung der Farbe wird eine Verschiebung in der Richtung Grün → Blau → Violett → Rot → Orange → Gelb verstanden, unter Vertiefung das Gegenteil.

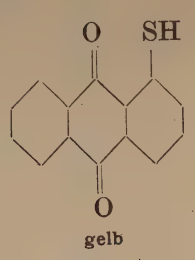
[2]) Tief im Sinne der oben gegebenen Definition.

[3]) Die Pfeile geben die Richtung an, in der die Farbvertiefung stattfindet.

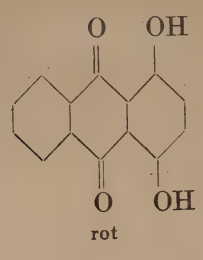
## Beispiele zu 2. Die Wirkung der Acylierung



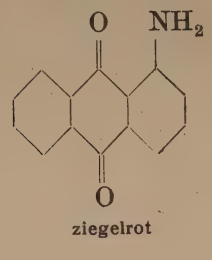
gelb



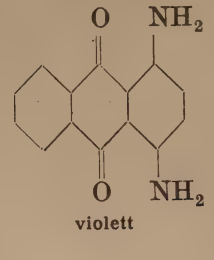
gelb



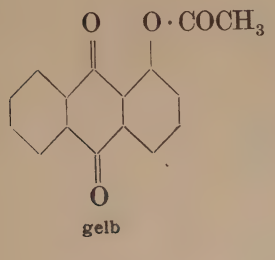
rot



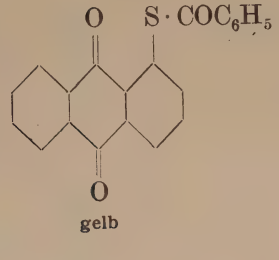
ziegelrot



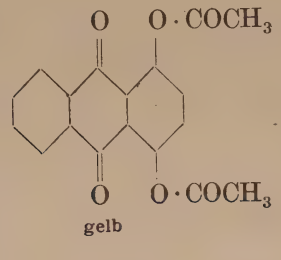
violett



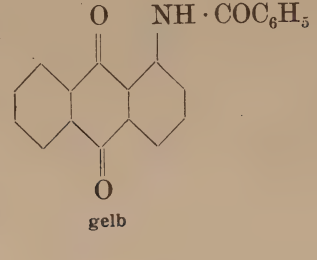
gelb



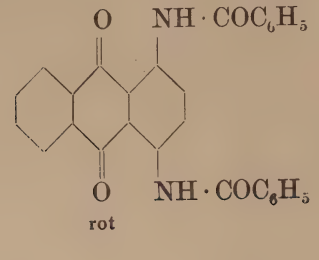
gelb



gelb

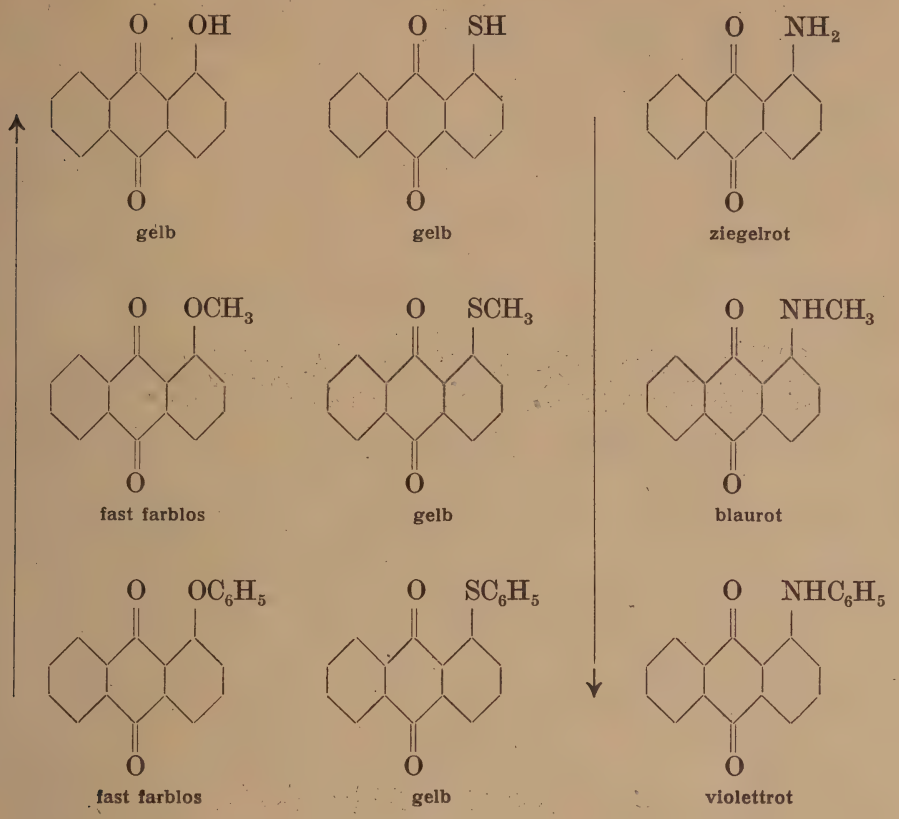


gelb

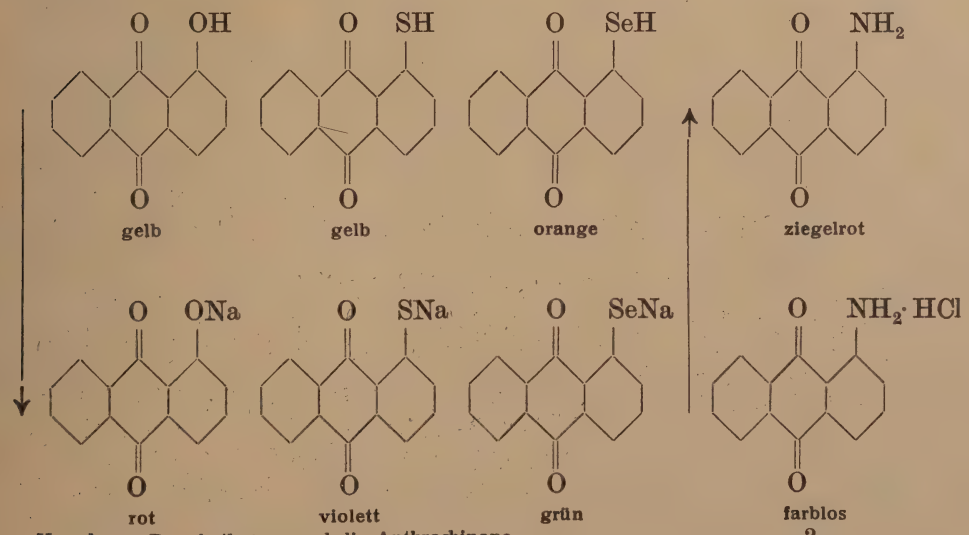


rot

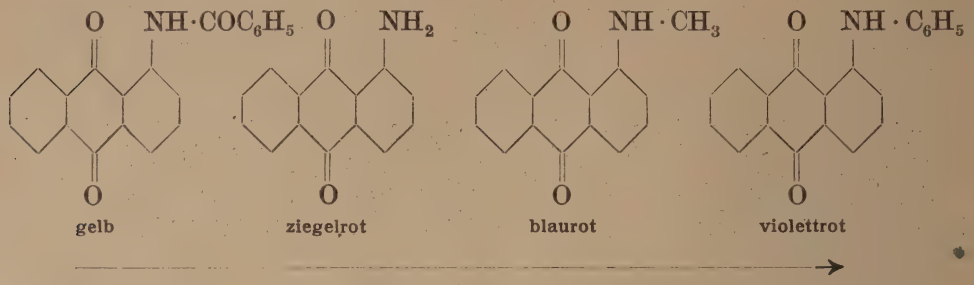
ist, wie man sieht, nur bei Amino-anthrachinonen sehr ausgeprägt. Das gleiche gilt von der Alkylierung und Arylierung:



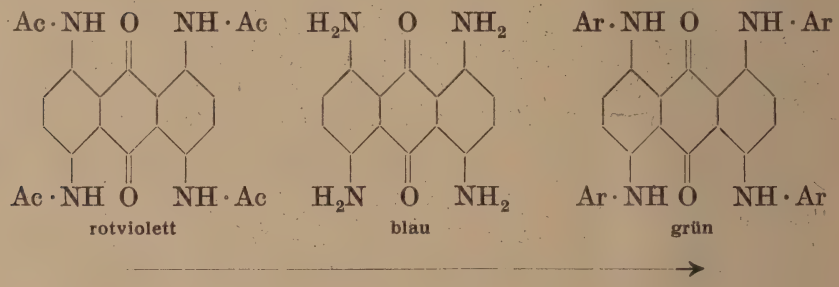

Bei der Salzbildung sei auch die SeH-Gruppe in den Kreis der Betrachtung gezogen:



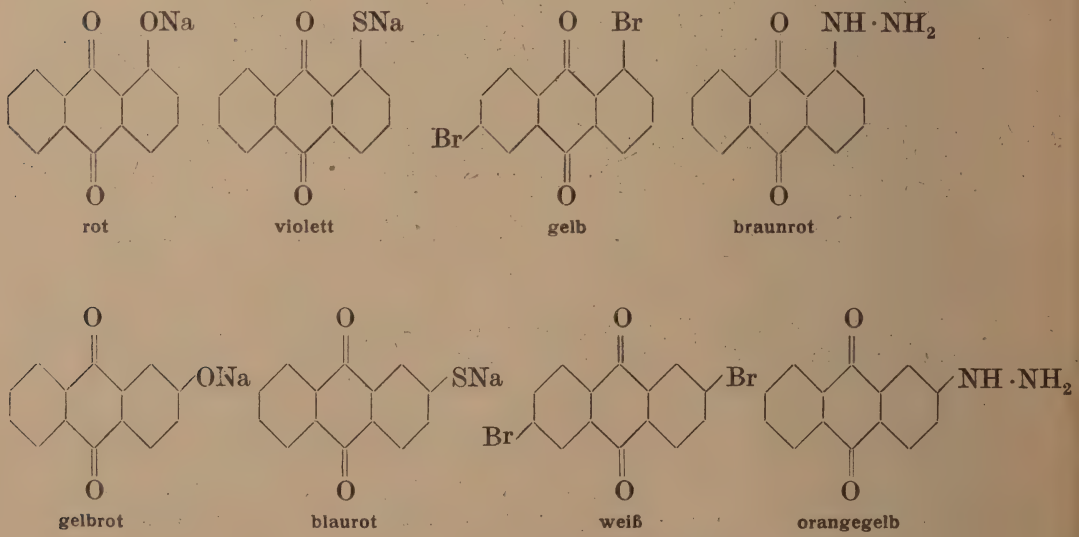
Für die Aminogruppe sei noch einmal die Wirkung der verschiedenen Substituenten am Stickstoff zusammengestellt:



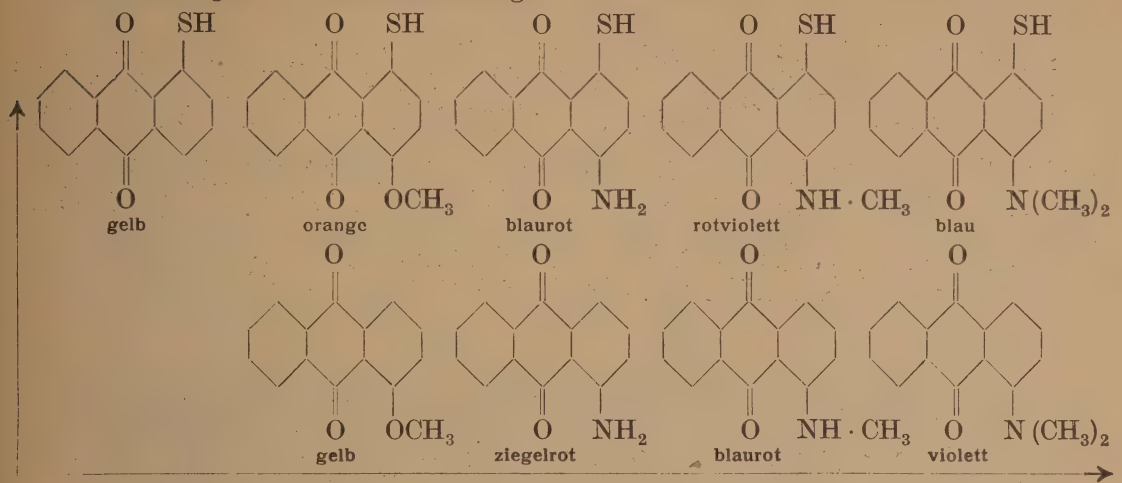

Diese Wirkung bleibt auch bei Polyamino-anthrachinonen sehr deutlich:



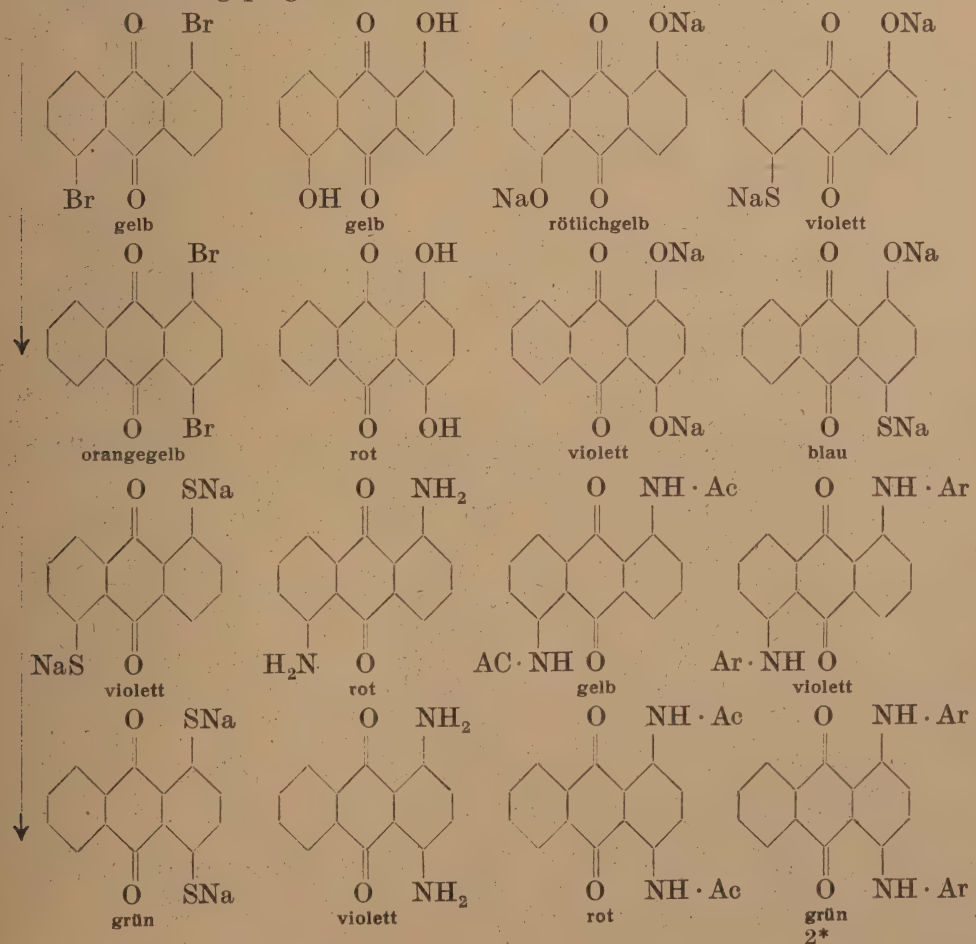

Beispiele zu 3. Einigermaßen prägnante Unterschiede zeigen sich bei folgenden Derivaten:

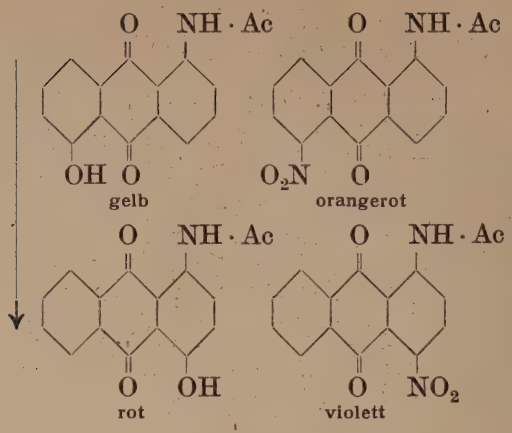


Beispiele zu 4. Über die Addition der Wirkungen zweier Auxochrome belehrt folgende Zusammenstellung:

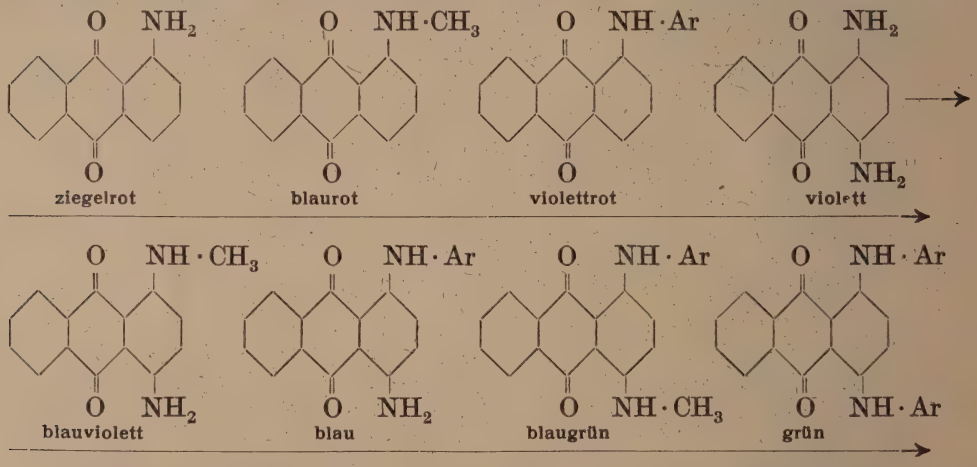



Der Farbunterschied zwischen entsprechenden 1,4- und 1,5-Derivaten ist stets sehr ausgeprägt:

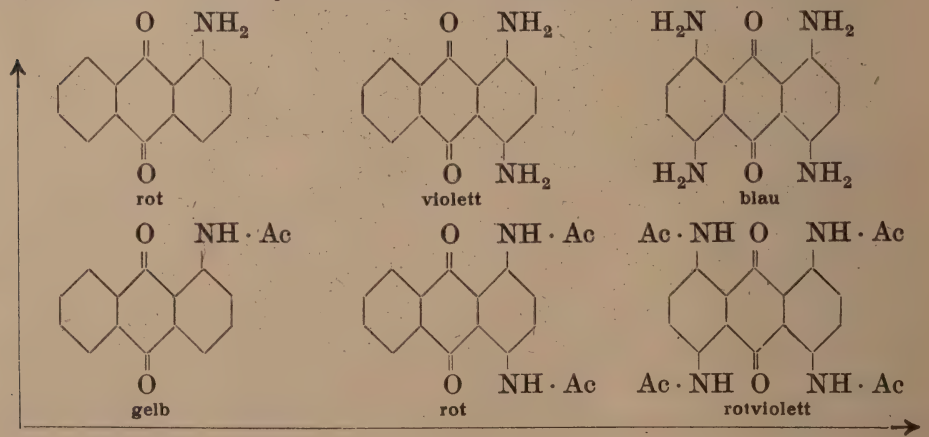




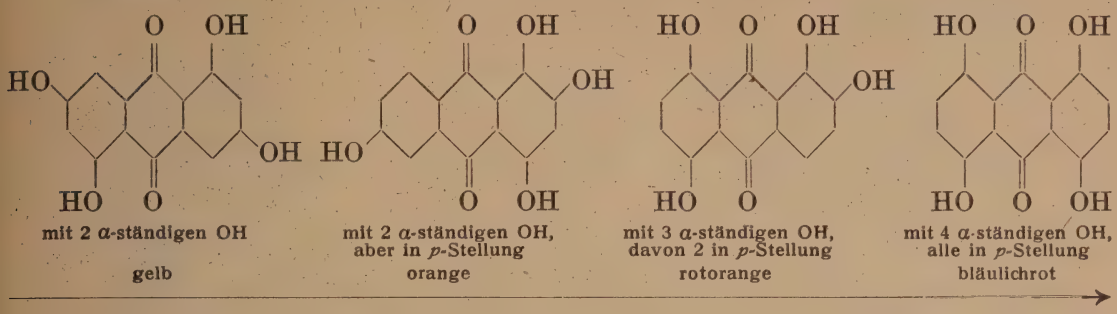

Schließlich seien noch einige Beispiele gegeben, in denen die verschiedenen Regeln nebeneinander zum Ausdruck kommen. Wie durch stufenweise Alkylierung und Arylierung von Amino-anthrachinonen alle Stufen von rot bis grün durchlaufen werden können, zeigt aufs deutlichste folgende Reihe:



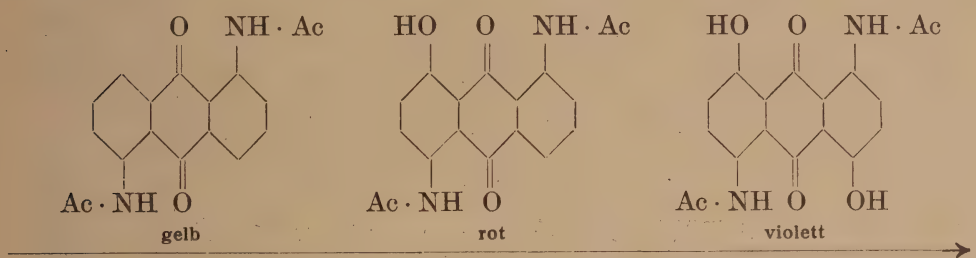

Dann ein Beispiel für die starke Wirkung zweier *p*-Gruppierungen, die sich selbst bei den Acylamino-anthrachinonen äußert:



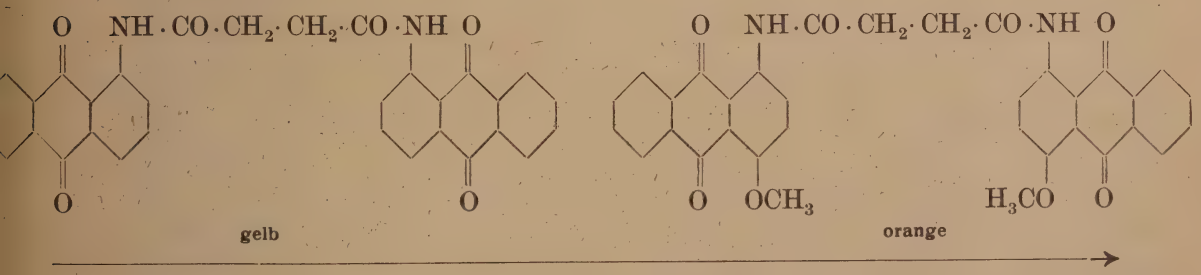
Sehr lehrreich ist auch der Vergleich folgender vier Tetraoxy-anthrachinone:

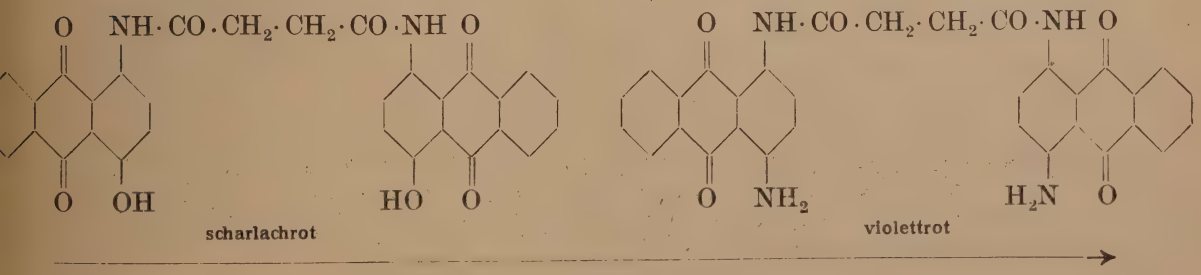



Es möge ferner die Wirkung von Hydroxylgruppen in steigender Anzahl auf Acylamino-anthrachinone erläutert werden:

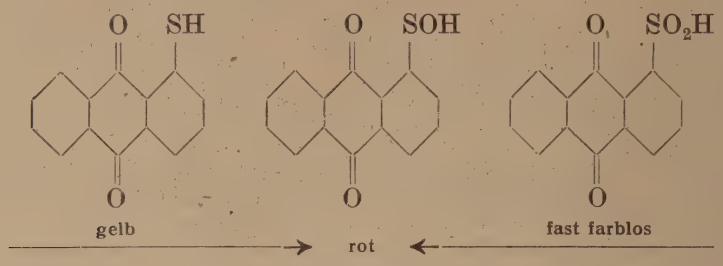



Noch ein Beispiel für die Wirkung verschiedener Substituenten in gleicher Stellung:

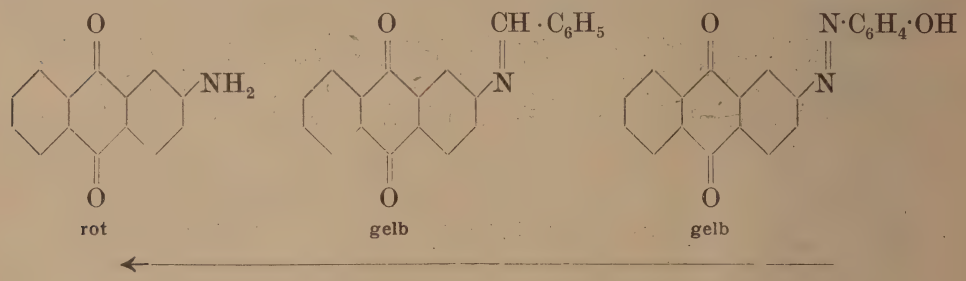


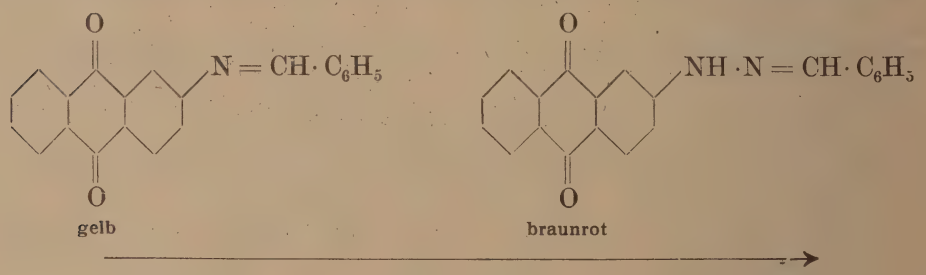
Eine unerwartete Farbenerscheinung zeigt sich bei der Anthrachinon-1-sulfensäure, wenn man die Farbe des Mercaptans und der Sulfinsäure in Erwägung zieht:




Bemerkenswert, wenn auch erklärlich ist ferner, daß 2-Amino-anthrachinon stärker gefärbt ist als seine Benzal- und Azo-derivate:

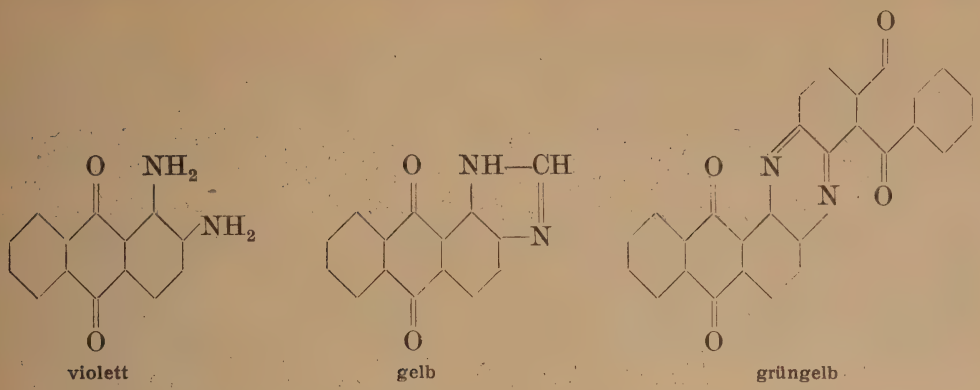



Auch die Benzylidenderivate der Anthrachinonyl-hydrazine sind von tieferer Farbe als die entsprechenden Verbindungen der Amino-anthrachinone:

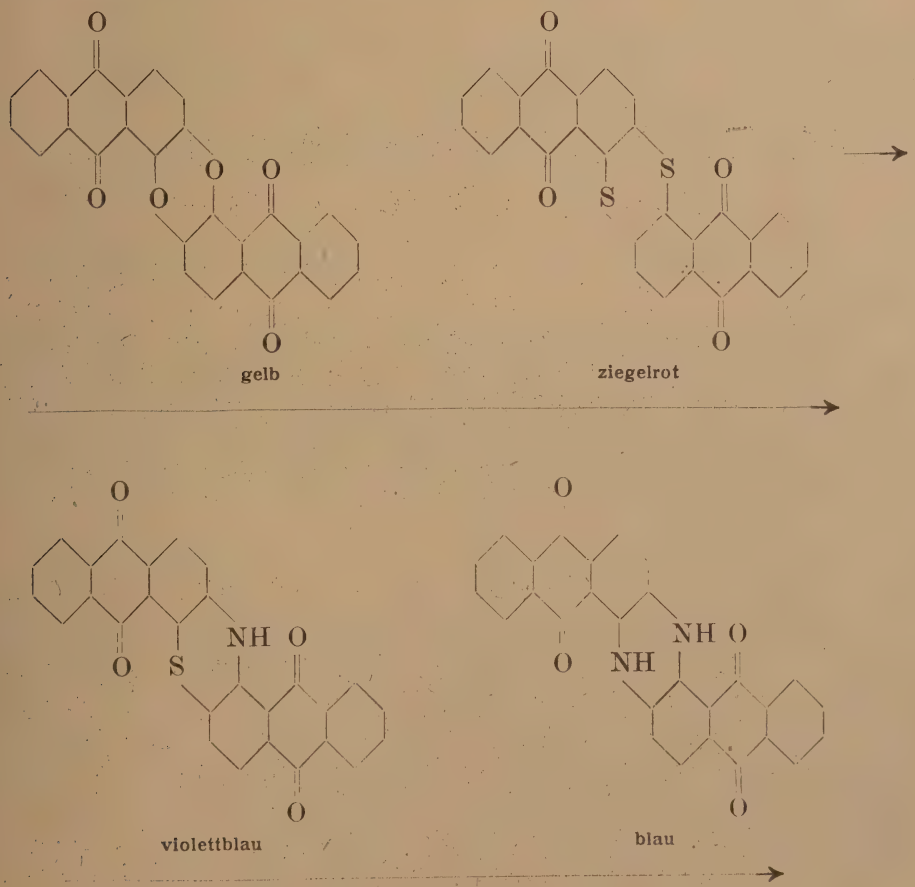


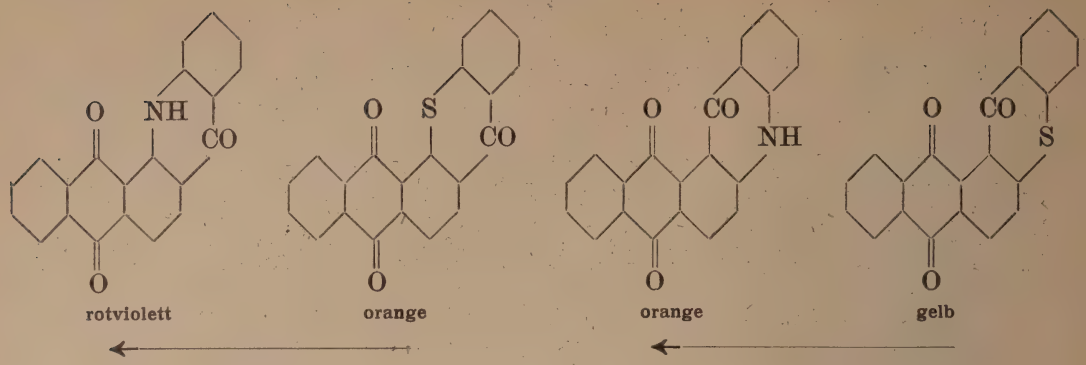

Viel komplizierter gestaltet sich die Frage nach solchen Zusammenhängen bei den *kondensierten Systemen*. Die Verhältnisse liegen hier nicht so, daß die Farbe beliebiger hochmolekularer Systeme vorhergesagt werden könnte; immerhin lassen sich gewisse Regelmäßigkeiten besonders bei den einfacheren kondensierten Systemen erkennen.

1. Was zunächst den Ringschluß, also den Übergang offener Anthrachinonderivate in zyklische, kondensierte Systeme betrifft, so kann dieser Vorgang dann eine bedeutende Farberhöhung zur Folge haben, wenn damit auxochrome Gruppen vernichtet werden, ohne daß neue an ihre Stelle treten, wie folgende Beispiele lehren:

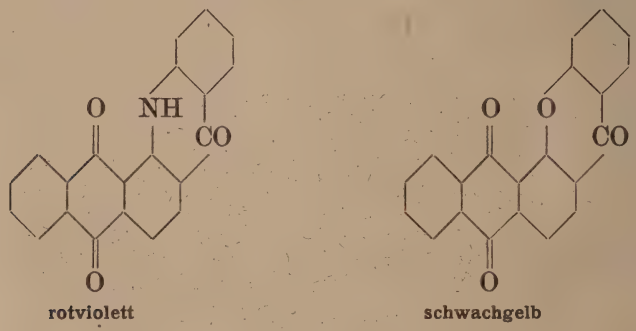



2. Als Ringglieder in Heterozyklen kommen vor allem NH, S und O in Frage. Betreffs des Einflusses dieser verschiedenen Elemente auf die Farbe herrscht durchweg die Regelmäßigkeit, daß sich ihre farbvertiefende Kraft in der oben gegebenen Reihenfolge von O über S nach NH zu verstärkt. Einige Beispiele werden dies in bester Weise zeigen. (Es ist wohl zu beachten, daß nur *streng analog gebaute Verbindungen* verglichen werden dürfen.)

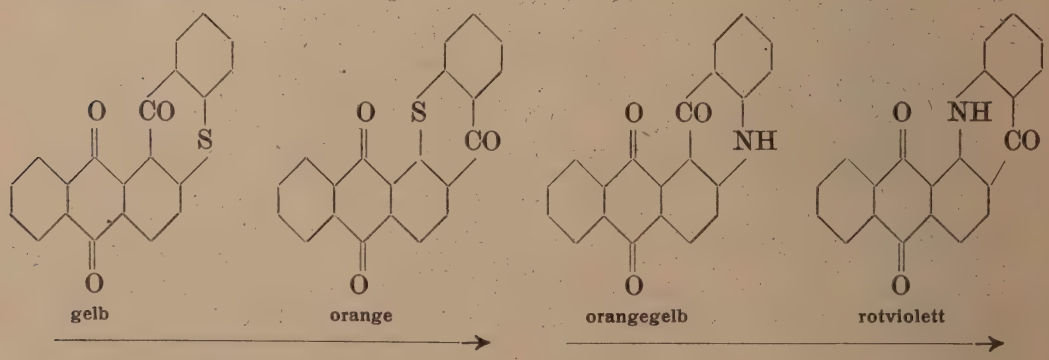





Sauerstoff, das am schwächsten wirksame Ringglied, ist in der als erste aufgeführten Verbindung so günstig gelagert, daß ein brauchbarer gelber Küpenfarbstoff zustande kommt. In andern Fällen kann jedoch die Wirksamkeit des Sauerstoffs so gering sein, daß die Verbindungen als Küpenfarbstoffe überhaupt nicht mehr in Betracht kommen, wie folgende Gegenüberstellung eines Acridons und Xanthons lehrt:



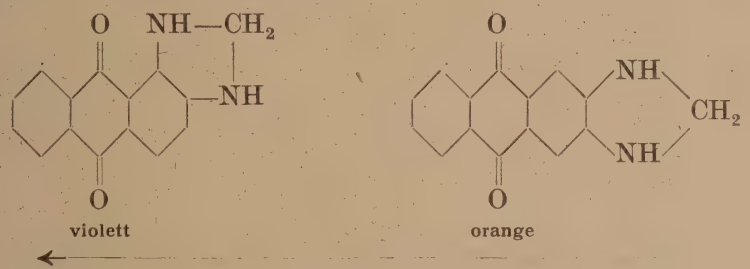

3. Es kommt nun nicht allein auf die Art des Ringgliedes, sondern auch sehr auf seine Stellung im Ringe und relativ zum Anthrachinonsystem an. Hier gilt als Regel, daß das wirksame Ringglied in $\alpha$-Stellung zum Anthrachinon stärker farbvertiefend wirkt, als in $\beta$-Stellung. Als Beispiele seien vier Verbindungen gegeben, die uns oben bereits ganz andere Regelmäßigkeiten demonstrieren sollten:



4. Betrachten wir schließlich das Ringsystem als Ganzes, lassen also seinen inneren Bau nach Art und Stellung der Atome völlig unverändert, und fragen nun nach der Abhängigkeit der Farbe von dem Ort des Pfröpflings im Anthrachinonsystem, so lehrt die Erfahrung, daß sich die hier herrschende Regelmäßigkeit mit derjenigen bei einfachen Anthrachinonderivaten deckt.

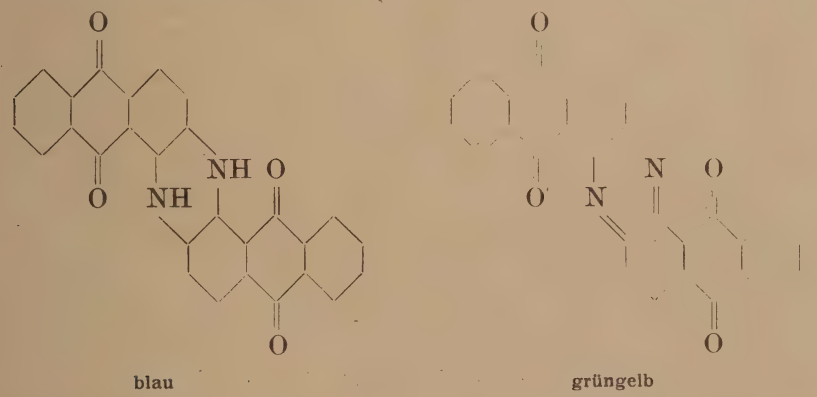
Wenn es also bei einfachen Derivaten heißt: Die $\alpha$-Verbindungen sind tiefer gefärbt als die $\beta$-Isomeren, so heißt es hier: Die angularen Systeme sind tiefer gefärbt als die linearen Isomeren; ferner, wenn bei einfachen Derivaten die 1,4-Verbindungen besondere Farbtiefe aufweisen, so heißt es hier: Die 1,2,3,4-biskondensierten Systeme sind tiefer als die 1,2,5,6- oder 1,2,7,8-biskondensierten Systeme gefärbt.

Ein Beispiel zu dem ersten Satz:




Ein Beispiel zum zweiten Satze siehe Seite 26.

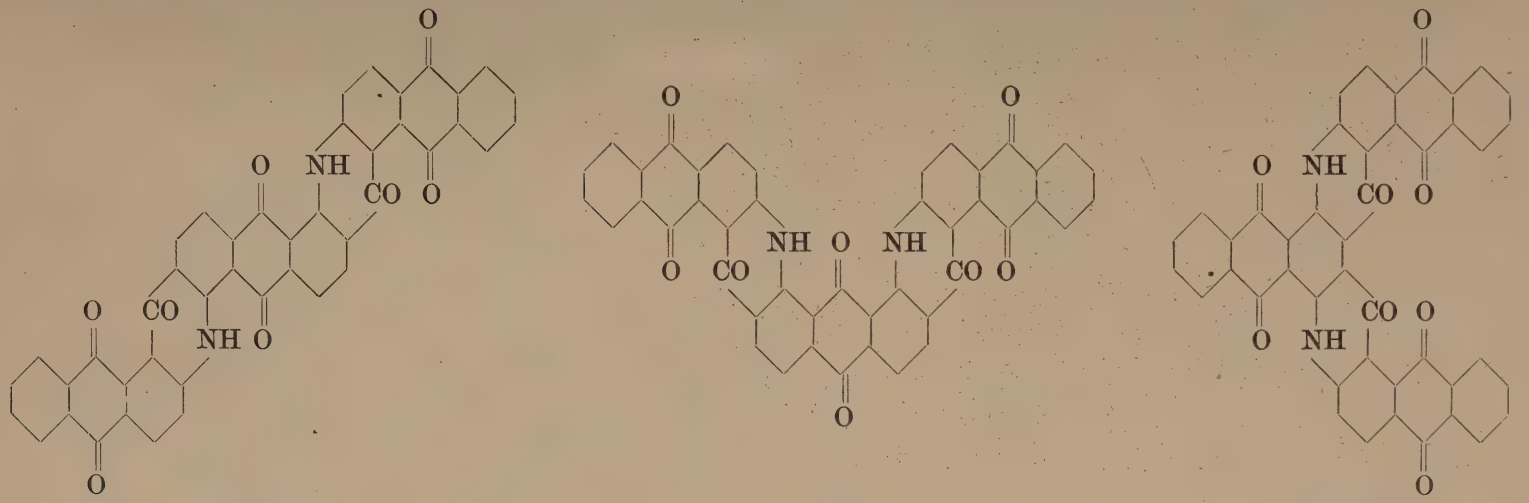
5. Besonders problematisch erschien seinerzeit der Fall des *Indanthrens*, bei dem das Hydroazin bedeutend tiefer gefärbt ist als das Azin:




Scholl[1]) sprach die darin liegende Erfahrung in folgender Form aus: Wenn Chromogene, die mehr als einen Chromophor enthalten, in der Weise verändert werden, daß ein Teil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere in auxochrome Gruppen verwandelt wird, so kann damit eine Vertiefung der Farbe verbunden sein. Die sprunghafte Vertiefung der Farbe im Falle des Indanthrens erklärt sich also durch die Entstehung der beiden *auxochromen* sekundären Aminogruppen des Indanthrens aus dem Azin-*Chromophor* des Anthrachinon-azins.

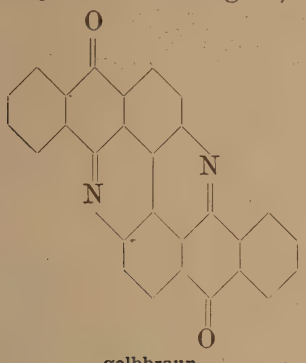
[1]) Scholl, B. **36**, 3426 (1915).

Beispiel zum zweiten Satz:

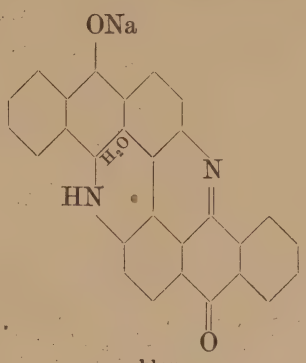



Bei den *peri*-kondensierten Systemen scheint der zweite Satz nicht zu gelten.

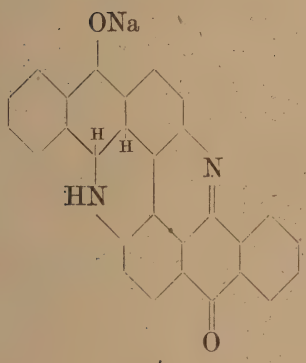
Ein prägnantes Beispiel für den obigen Satz bilden auch Flavanthren und seine Hydroverbindungen[1]):



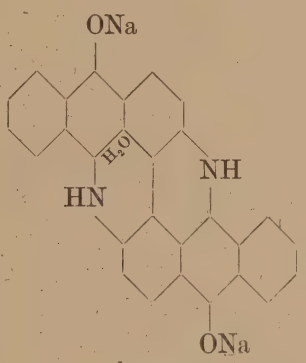

gelbbraun




blau



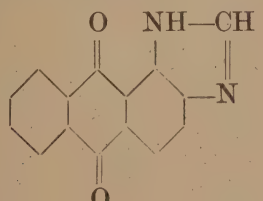

rot



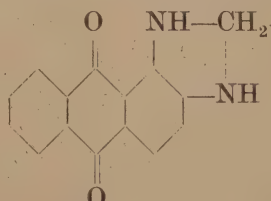

braun

Durch die Addition zweier Wasserstoffatome und eines Moleküls Wasser an den einen der Kerne und die damit verbundene Herstellung der auxochromen Aminogruppe wird das Gelbbraun zu blau *vertieft*. Bei der Ersetzung des addierten Wassers durch Wasserstoff an demselben Kern tritt zwar wiederum Erhöhung der Farbe ein, eine *Vertiefung* gegenüber dem Flavanthren bleibt aber mit ihren Ursachen bestehen. Wird dagegen auch der zweite Anthrachinonimidkern hydriert, dann springt die Farbe wieder zu der des Flavanthrens hinauf. Da über die von den beiden Spaltstücken der Wassermolekel (OH und H) bei deren Anlagerung eingenommene Stellung Unklarheit besteht, wurde die Anlagerungsstelle in der Formel entsprechend der Schollschen Schreibweise durch Beifügung eines $H_2O$-Zeichens kenntlich gemacht.

In Übereinstimmung mit dem Schollschen Satz findet auch bei der Hydrierung der Anthrachinon-imidazole eine Farbvertiefung statt:



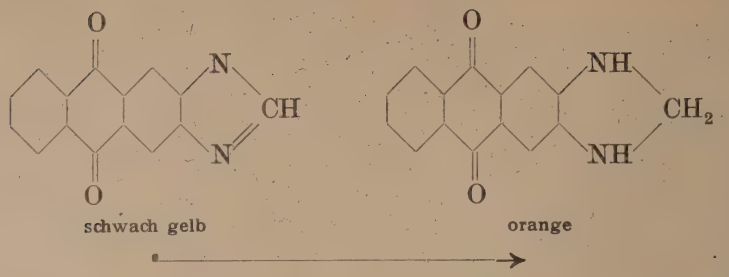

gelb



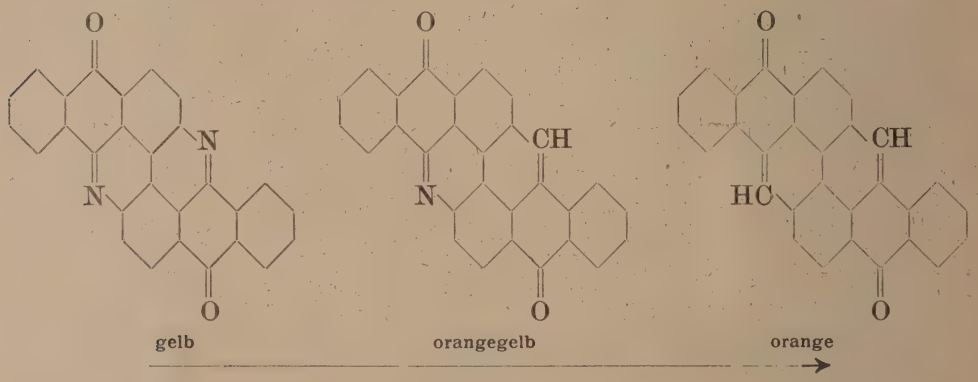

violett

→

[1]) Scholl, B. 41, 2316 (1920).




6. Bei der Vergleichung von Systemen, welche ausschließlich Chromophore enthalten, ist der Umstand zu berücksichtigen, daß C:C bisweilen ein stärkerer Chromophor ist als C:N. Das ist auch die Ursache, warum der Farbton des *Pyranthrons* tiefer ist als der des *Flavanthrens*, und warum der des zwischen beiden liegenden *Pyranthridons* viel mehr nach der Seite des Pyranthrons liegt[1]):




Auch die halochromen Eigenschaften stufen sich in derselben Reihenfolge ab; d. h. die drei Verbindungen lösen sich in konz. Schwefelsäure:

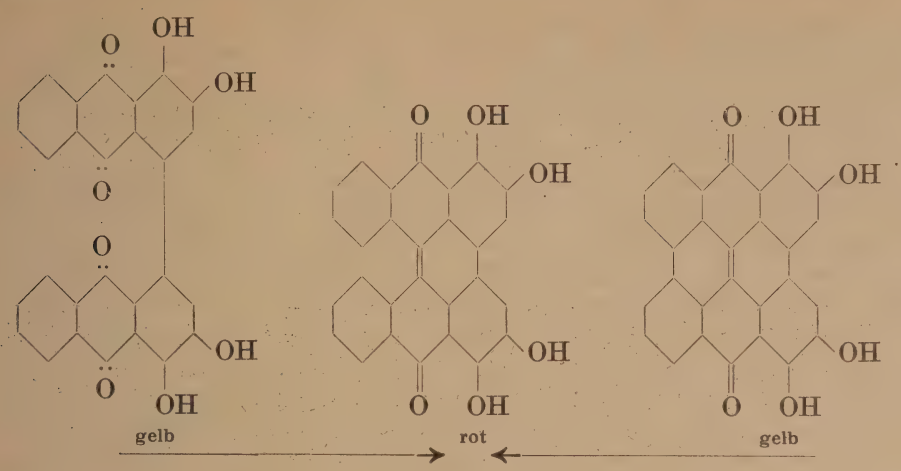
orangegelb fuchsinrot blau

und schließlich zeigt sich ganz ähnliches bei den drei Stammverbindungen Flavanthrin, Pyranthridin und Dihydro-pyranthren. Diese lösen sich in Schwefelsäure:

grünblau dunkelblau violettblau.

7. Es handelte sich in den vorstehend (Abschnitt 1—4) beschriebenen Fällen noch um relativ einfache Systeme, bei denen die einzelnen Ringe einem Anthrachinonsystem wie Substituenten aufgepfropft waren. Viel schwieriger liegen die Verhältnisse bei den kompakteren Systemen; hier bleiben Regelmäßigkeiten teils kaum erkennbar, teils wenig erklärlich. Daß z. B. *ms-Benzodianthrone* tiefer gefärbt sind als die lockerer gebauten entsprechenden *Dianthrachinonyle*, erscheint sehr plausibel; daß aber die noch kompakteren *ms-Naphtho-dianthrone* wiederum heller gefärbt sind, erscheint sehr unerklärlich. Es handelt sich hier um eine bisher ausnahmslose Regel. Ein Beispiel dafür:

[1]) Scholl und Dischendorfer, B. 51, 444 (1918).




## VI. Einteilung der Anthracenfarbstoffe, ihre Anwendung und Gruppeneigenschaften.

Es können hier naturgemäß nur einige allgemeine Bemerkungen über den spezifischen Charakter der Hauptklassen der Anthrachinonfarbstoffe ihren Platz finden.

Wenn man die Anthracenchemie vom wissenschaftlich-systematischen Standpunkt aus behandelt, wie es in diesem Buche geschehen ist, so findet sich dabei ein sehr buntes Durcheinander von Farbstoffen zusammen, die alle irgendwie den Anthracenkomplex enthalten, die z. T. aber ihrem Typus nach gar nicht zu den Anthracenfarbstoffen gerechnet werden können, sondern z. B. eher zu den Indigoiden (Indogeniden) oder zu den Pyroninfarbstoffen, während ein anderer Teil den Anthracenfarbstoff unter dem rationellen Namen gar nicht vermuten läßt. Wir finden heutzutage in der Anthracenchemie Säurefarbstoffe, basische Farbstoffe, Küpen-, Beizen-, Azo-, Schwefelfarbstoffe u. a. mehr. Die praktisch wichtigen lassen sich jedoch in die folgenden drei Gruppen einreihen:

1. Beizenfarbstoffe,
2. Säurefarbstoffe,
3. Küpenfarbstoffe (mit Schwefelfarbstoffen).

1. Beizenfarbstoffe bedürfen zu ihrer Befestigung auf der Faser der Anwendung von Hilfsstoffen, der sog. „*Beizen*". Für die Anthrachinonreihe kommen als solche nur Metallbeizen in Frage. Die gewöhnlichen Beizen sind Salze (oder auf der Faser Oxyde oder basische Salze) des *Aluminiums*, *Eisens*, *Chroms*, *Zinns*, evtl. auch des *Kupfers* und *Nickels*. Manche Farbstoffe, die auf den genannten Beizen kaum färben, geben starke Färbungen mit den sog. Scheurerschen Beizen, das sind Oxyde seltener Metalle wie etwa *Beryllium*. Für die Praxis besitzen diese Beizen keinerlei Bedeutung. Besonders starker Anwendung erfreut sich die Chrombeize.

Zu den Beizenfarbstoffen gehören nur hydroxylhaltige Stoffe, also hier vor allem die Oxy-anthrachinone. Die Bildung der Färbung auf der Faser beruht nun auf der Entstehung der sog. „*Lacke*", welche nicht etwa einfache Salze der Oxy-anthrachinone sind, sondern wahrscheinlich *Komplexverbin-*

*dungen.* Über ihre Bildung, Zusammensetzung und Konstitution vgl. das Kapitel „Färberische Eigenschaften der Oxy-anthrachinone. Besondere Beachtung ist den sog. *Hilfsbeizen* zu schenken, die meist aus Oxyden zweiwertiger Metalle bestehen und für die Erzielung guter Färbungen oft sehr wesentlich sind.

Der Prototyp eines Beizenfarbstoffes ist das *Alizarin*, derjenige eines Lackes sein Tonerdelack und schließlich derjenige eines auf einer Doppelbeize entstandenen Lackes der Tonerde-Kalk-Alizarin-Lack.

Die Anthrachinon-Beizenfarbstoffe werden für Woll- und Baumwollfärberei und namentlich auch für den Baumwolldruck verwandt. Meist geben sie je nach der angewandten Beize verschiedene Färbungen und gehören insofern zu den „polygenetischen" Farbstoffen nach Hummel.

Wichtige Beizenfarbstoffe sind: Alizarin, Alizarinbordeaux, Alizaringrün, Alizarinblau, Anthracenbraun, Anthracenblau und Coerulein.

Eine Zwischenstellung zwischen dieser und der nächsten Gruppe nehmen die sauren Beizenfarbstoffe ein, das sind Farbstoffe, die zwar im Gegensatz zu den reinen Beizenfarbstoffen gut wasserlöslich sind und aus saurem Bade auf Wolle ziehen, aber mit Beizen fixiert werden können oder müssen. Man kann vor oder nach dem Färben beizen. Letzteres empfiehlt sich mehr, weil die Säurefarbstoffe auf vorgebeiztes Zeug oft zu rasch und dann ungleichmäßig, „*unegal*" aufziehen. Durch das „Nachchromieren" wird nicht nur die Färbung fester, sondern oft auch die Nuance weitgehend verändert.

Wichtige saure Beizenfarbstoffe sind: Alizarinrot WS, Erweco-Säurealizarinblau, Alizarinviridin und Anthracenblau.

2. Säurefarbstoffe sind meist Natronsalze von Sulfosäuren. Sie färben aus neutralem oder schwach saurem Bade und zwar ausschließlich tierische Fasern, also Wolle und Seide. Manche Säurefarbstoffe ziehen zu rasch auf und geben unegale Färbungen; sehr geschätzt sind deshalb Farbstoffe von natürlichem Egalisierungsvermögen. Die Säurefarbstoffe geben oft leuchtend klare Färbungen, sind aber im allgemeinen wenig lichtecht. Gerade mit den sauren Anthrachinonfarbstoffen kann man jedoch, was besonders wertvoll ist, sehr lichtechte Färbungen herstellen, die gleichwohl an Leuchtkraft und Klarheit kaum hinter den Triphenylmethanfarbstoffen zurückstehen.

Den Hauptanteil an sauren Anthrachinonfarbstoffen liefern die *Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren* mit ihren Oxy-, Halogen- und sonstigen Derivaten. Man kann jedoch auch Küpenfarbstoffe durch Sulfierung oft in brauchbare Säurefarbstoffe verwandeln.

Wichtige Säurefarbstoffe sind: Alizarinsaphirol, Alizarincyaningrün, Alizarinblauschwarz, Anthrachinonviolett, Anthrachinonblau, Alizarinreinblau, Alizarinuranol, Alizarinirisol, Alizaringeranol und Alizarinrubinol.

3. Küpenfarbstoffe sind gefärbte, in Wasser aber ganz unlösliche Substanzen, die sich in wasserlösliche Reduktionsprodukte überführen lassen, welche genügende Affinität zur Faser besitzen und durch Luftsauerstoff leicht und glatt wieder zu den Farbstoffen oxydiert werden. Zur Herstellung der Lösungen, der sog. „*Küpen*", sind stets alkalische Reduktionsmittel erforderlich, wozu bei den Anthrachinon-Küpenfarbstoffen ausschließlich *alkalisches Natriumhydrosulfit* dient. Der Name „*Leukoverbindungen*" für die in den Küpen enthaltenen Reduktionsstufen ist bei den Anthrachinonfarbstoffen insofern ganz unangebracht, als ihre Küpen durchweg mehr oder minder

intensiv, wenn auch ganz anders als die Farbstoffe selbst gefärbt sind. Es ist dies ein Merkmal, welches alle Anthrachinon-Küpenfarbstoffe von den Indigoiden unterscheidet, deren Küpen ziemlich hell sind.

Verküpbar sind zwar fast alle Verbindungen, die sich vom Anthrachinon und durch peri-Kondensation vom Anthron ableiten, auch die Mehrkernchinone, welche die beiden Carbonyle auf mehrere Kerne verteilt, aber in chinoider Gruppierung enthalten; aber nur diejenigen sind Küpenfarbstoffe, deren Küpen hinreichende Affinität zur Faser besitzen.

Manche der hierher gehörenden Farbstoffe wie *Indanthren* und viele Algole erfordern zu ihrer Reduktion und Lösung so starkes Alkali (manche auch erhöhte Temperatur), daß man die alkaliempfindliche Wolle mit ihnen nicht färben kann. Um so größer ist ihre Bedeutung für die Baumwollfärberei. Besonders stark ist auch der Verbrauch an Küpenfarbstoffen für den Zeugdruck, namentlich auf Reserven. Viele sind auch als Pigmentfarben (z. B. für Tapetenaufstriche) sehr geeignet.

Ein Charakteristikum der meisten Anthrachinon-Küpenfarbstoffe ist ihre z. T. unerhörte Echtheit nicht nur gegen Licht, sondern auch gegen chemische Agentien, insbesondere gegen Chlor. Kann doch z. B. Indanthren GCD aus Indanthren durch *Kochen mit Königswasser* dargestellt werden! Solche Farbstoffe gehen nicht nur erst mit dem gefärbten Zeug zugrunde, was schon viel heißen will, sondern können dieses sogar überdauern.

Zu den Küpenfarbstoffen gehören Anthracenderivate allerverschiedenster Konstitution, meist aber vier- und mehrkernige Gebilde. Die einfachsten sind die *Acylamino-anthrachinone*. Es seien hier nur die Gruppen angeführt, unter denen sich die technisch wichtigen Farbstoffe befinden; es sind dies

1. Acylamino-anthrachinone,
2. Anthrimide,
3. Indanthrene,
4. Flavanthrene und Pyranthrone,
5. Kondensierte Benzanthrone (Violanthrone, Isoviolanthrone).

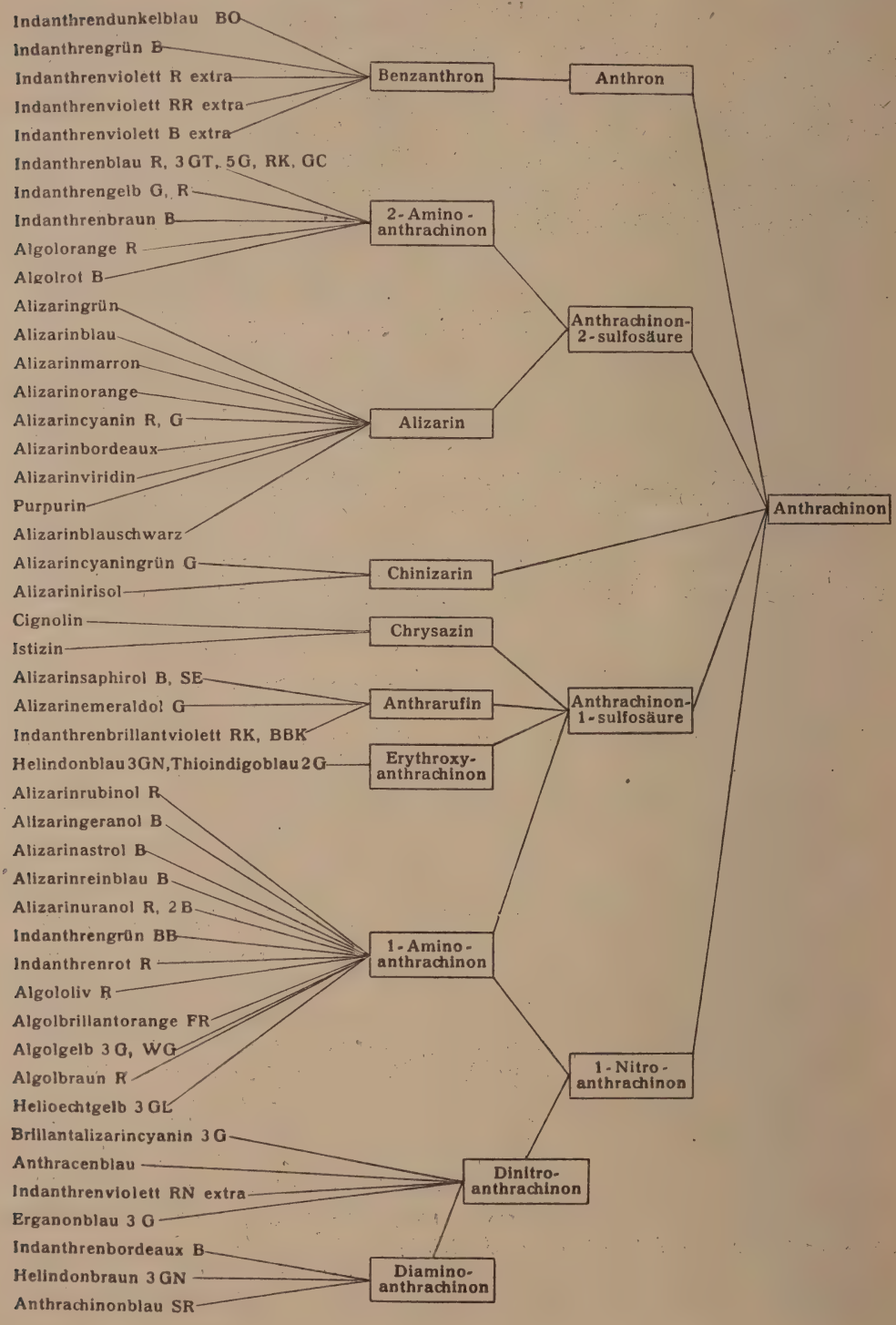
Zu anderen Gruppen gehören beispielsweise Anthraflavon und Siriusgelb.

Den Küpenfarbstoffen nahe stehen die Schwefelfarbstoffe, von denen auch beim Anthrachinon bereits eine ganze Reihe dargestellt worden ist. Gewöhnlich erhält man sie durch Schwefeln, d. h. Verschmelzen bestimmter schwefelfreier Verbindungen mit Schwefel oder schwefelabgebenden Substanzen. Man führt sie ähnlich wie Küpenfarbstoffe durch Reduktion in alkalischer Lösung, aber mit Natriumsulfid in lösliche Produkte über, die Baumwolle direkt anfärben und auf der Faser beim „Verhängen" dann in die unlöslichen Farbstoffe übergehen. Vermutlich liegen in den Lösungen Alkalisalze von Mercaptanen vor, in den Farbstoffen aber Disulfide.

Zu keiner der genannten Gruppen gehören die neuerdings bearbeiteten Acetatseidenfarbstoffe, für die auch die Anthracenchemie Vertreter liefert. Es sind hierzu von den Anthrachinonderivaten besonders Diamino- und Amino-oxy-anthrachinone nebst Derivaten geeignet. Einige, wie 1-Amino-4-oxy-anthrachinon, 1,4-Diamino-anthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon sind bereits in Anwendung.

Bezüglich der Namen der Anthracenfarbstoffe sei noch bemerkt, daß seit der Bildung der „I. G." viele der älteren Namen geändert worden

**Schema 1: Die Genesis wichtiger Anthracenfarbstoffe (und Heilmittel).**
(Unter Benutzung einer Schausammlung im Deutschen Museum zu München.)



sind. Insbesondere werden jetzt die Namen der echtesten Farbstoffe, ganz gleich welcher Konstitution, durch Zusammensetzung mit „*Indanthren*“ gebildet, so daß zur Gruppe der Indanthrenfarben längst nicht mehr allein die Derivate des eigentlichen Indanthrens, des Dihydro-anthrachinon-azins gehören.

Vor dem Zusammenschluß der führenden Firmen bildeten die folgenden Firmen die Namen ihrer Farbstoffe mittels folgender Bezeichnungen:

| | |
|---|---|
| Indanthren . . . . . | Badische Anilin- u. Soda-Fabrik. |
| Algol (auch Leukol) . . | Elberfelder Farbwerke. |
| Helindon . . . . . | Höchster Farbwerke. |
| Cibanon . . . . . | Ges. f. Chem. Industrie, Basel. |

Nebenstehend geben wir ein in großen Zügen entworfenes Schema, das die Darstellung wichtiger Anthracenfarben veranschaulicht, soweit sie aus Anthrachinon gewonnen werden.

# B. Anthracen und Dianthranyl.

## I. Anthracen.

### 1. Synthesen des Anthracens.

Viele Anthracensynthesen sind mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion durchgeführt worden, zum Teil von diesen Forschern selbst. So wurde Anthracen nach ihrer Methode erhalten durch Kondensation von Benzol mit Methylenchlorid[1]), Chloroform[2], Hexachlor-äthan[3]), Pentachlor-äthan[4]), Tetrachlor-äthylen[5]), Dibrom-äthylen[6]), ferner auch durch Kondensation zweier Molekeln Benzylchlorid[7]). Beim Hexachlor-äthan werden während der Reaktion zwei Chloratome durch Wasserstoff ersetzt, wie ja auch Tetrachlorkohlenstoff bei der Friedel-Craftsschen Reaktion mit Benzol nicht Tetra-, sondern Triphenyl-methan liefert. Im Falle des Pentachlor-äthans geht die Reaktion so vor sich, daß erst Salzsäure abgespalten wird und das entstehende Trichloräthylen dann hydriert wird, beides unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids. Chloroform liefert neben Anthracen auch *9-Phenyl-anthracen*. In einigen Fällen (beim Benzylchlorid und Dibrom-äthylen) muß man notgedrungen *9,10-Dihydro-anthracen* als Zwischenprodukt annehmen, welches erst nachträglich von der Halogenverbindung oder vom Aluminiumchlorid dehydriert wird. Ersetzt man bei diesen Reaktionen das Benzol durch seine Homologen, so erhält man Anthracenhomologe. Zur Gewinnung der *ms*-Alkylderivate muß man entsprechende Halogenverbindungen, z. B. Äthylidenchlorid, verwenden.

Ohne Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde die Kondensation bewirkt beim *o-Bromtoluol*[8]), das durch bloßes Erhitzen in Anthracen übergeht, und beim *Benzylchlorid*[9]), welches, mit Wasser im geschlossenen Rohr erhitzt, u. a. eine bei der Destillation Anthracen liefernde Chlorverbindung gibt. Letztere Synthese beansprucht als erste Anthracensynthese besonderes Interesse.

---

[1]) Friedel und Crafts, A. ch. [6] **11**, 264 (1887).

[2]) Friedel, Crafts u. Vincent, Bl. [2] **40**, 97 (1883). — Friedel u. Crafts, Bl. [2] **41**, 322 (1884). — Linebarger, Am. **13**, 554 (1891). — Rây, Soc. **117**, 1335 (1920).

[3]) Mouneyrat, Bl. [3] **19**, 554 (1898).

[4]) Mouneyrat, Bl. [3] **19**, 554 (1898).

[5]) Mouneyrat, Bl. [3] **19**, 554 (1898).

[6]) Anschütz, A. **235**, 154, 157, 299 (1886).

[7]) Perkin und Hodgkinson, Soc. **37**, 726 (1880). — Schramm, B. **26**, 1706 (1896).

[8]) H. Meyer und Hofmann, M. **38**, 141 (1917).

[9]) Limpricht, A. **139**, 308 (1866). — Zincke, B. **7**, 276 (1874).

Auch die Fittigsche Reaktion ist zur Anthracensynthese herangezogen worden: *o-Brom-benzylbromid*[1]) gibt mit Natrium in ätherischer Lösung Anthracen und Dihydroanthracen.

Unter Wasserabspaltung geht *o-Tolyl-phenyl-keton*[2]) in Anthracen über, wenn es mit Zinkstaub erhitzt wird. Die Homologen dieses Ketons geben vielfach, aber nicht immer, bei mehrtägigem Erhitzen bis eben zum Sieden unter Wasserabspaltung Homologe des Anthracens[3]).

Durch Oxydation bildet sich Anthracen beim Destillieren von *o-Benzyl-toluol*[4]) über erhitztes Bleioxyd. Mehrfach wurde Anthracen durch Reduktion erhalten, so aus o-Benzoyl-benzoesäure[5]) mit Zink oder Jodwasserstoff, aus Anthrachinon[6]) (über dessen Synthesen vgl. S. 213, 228ff.) und seinen Oxyderivaten durch Zinkstaubdestillation.

Pyrogen entsteht Anthracen aus vielen organischen Verbindungen neben Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Styrol, Inden, Fluoren, Pyren u. a. m. Besonders eingehend ist die pyrogene Kondensation des *Acetylens* studiert worden[7]). Schon Berthelot fand Anthracen in dem hierbei entstehenden Gemisch, dem Acetylenteer. Von anderen Stoffen und Stoffgemischen, die bei Rotgluttemperatur Anthracen liefern, seien noch Phenol[8]), Toluol[9]), Benzyltoluol[10]), Isopren[11]), Äthylen + Benzol[12]), Styrol + Benzol[13]) genannt. Verschiedene komplizierte Gemische wie Terpentinöl[14]), Erdölrückstande[15]), Holzteeröl[16]), Braunkohlenteeröl[17]), Steinkohlenteeröl[18]) geben beim Überleiten über glühenden Koks Anthracen.

Von anderen Bildungsweisen seien noch erwähnt: Einwirkung von naszierendem Acetylen auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid[19]). Erhitzen von Benzol mit Nickelcarbonyl und Aluminiumchlorid im geschlossenen Rohr[20]), Destillation von Phthalid über Kalk[21]), Einwirkung von konz.

---

[1]) Jackson und White, B. **12**, 1965 (1879); Am. **2**, 391 (1880).

[2]) Behr und van Dorp, B. **6**, 753 (1873); B. **7**, 17 (1874).

[3]) Elbs, J. pr. [2] **33**, 185 (1886); J. pr. [2] **35**, 471, 474, 481 (1887); J. pr. [2] **41**, 140, 142 (1890). — Elbs und Larsen, B. **17**, 2848 (1884). — Elbs und Olberg, B. **19**, 409 (1886). — Claus und Elbs, B. **18**, 1797 (1885).

[4]) Behr und van Dorp, B. **6**, 754 (1873).

[5]) Gresly, A. **234**, 238 (1886). — Ullmann, A. **291**, 18 (1896).

[6]) Graebe und Liebermann, A. Spl. **7**, 287, 297, 305 (1870). — v. Bechi, B. **12**, 1977 (1879).

[7]) Berthelot, Bl. [2] **7**, 222, 279, 283 (1867); A. **142**, 254 (1867); A. ch. [4] **12**, 5 (1867). — R. Meyer, B. **45**, 1609 (1912); B. **46**, 3183 (1913). — Zelinsky, B. **57**, 264 (1924).

[8]) Kramers, A. **189**, 131 (1877). — Köhler, B. **18**, 859 (1885).

[9]) Berthelot, Bl. [2] **7**, 276 (1867); A. **142**, 257 (1867).

[10]) van Dorp, A. **169**, 216 (1873).

[11]) Staudinger, Endle und Herold, B. **46**, 2466 (1913).

[12]) Berthelot, Bl. [2] **7**, 276 (1867); A. **142**, 257 (1867). — Zanetti und Kandell, Journal of Industr. a. Engin. Chem. **13**, 208 (1921).

[13]) Berthelot, Bl. [2] **7**, 288 (1867); A. **142**, 261 (1867).

[14]) Schultz, B. **10**, 113, 117 (1877).

[15]) Letny, B. **10**, 412 (1877); B. **11**, 1210 (1878).

[16]) Atterberg, B. **11**, 1222 (1878). — Fritzsche, A. **109**, 250 (1859). — Anderson, A. **122**, 294 (1862).

[17]) Liebermann und Burg, B. **11**, 723 (1878).

[18]) Liebermann und Burg, B. **11**, 723 (1878).

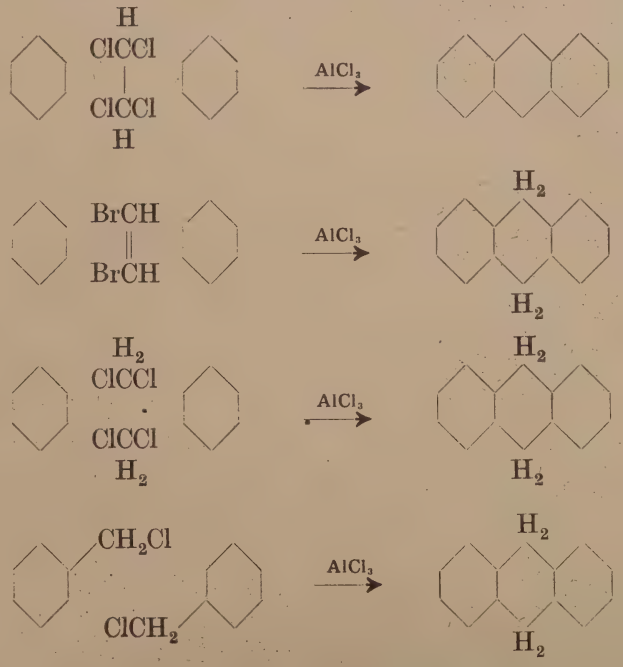
[19]) Parone, C. **1903**, II, 662. — Vgl. Cook und Chambers, Am. Soc. **43**, 334 (1920).

[20]) Dewar und Jones, Soc. **85**, 213 (1904).

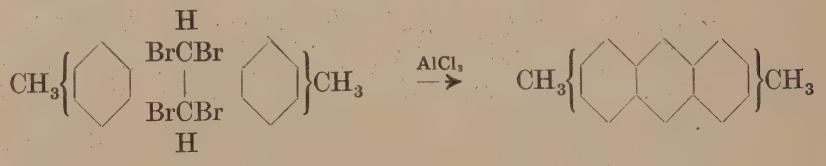
[21]) Krczmař, M. **19**, 456 (1898).

## Schema 2: Die wichtigeren Synthesen des Anthracens und seiner Homologen[1]).

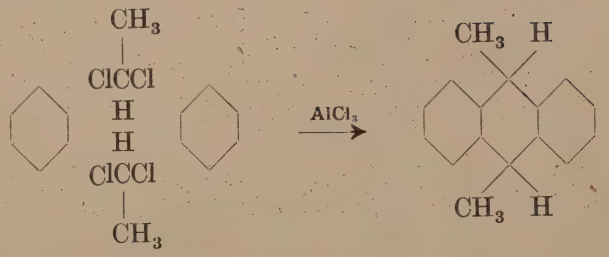
1. Nach Friedel-Crafts



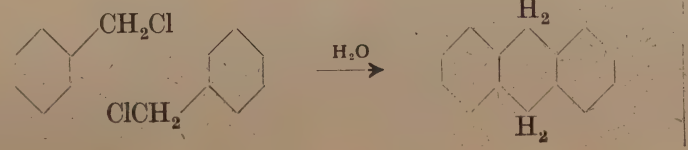

z. B.



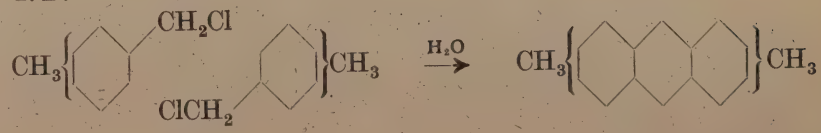

z. B.




2.

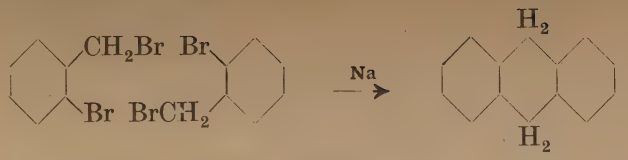



z. B.

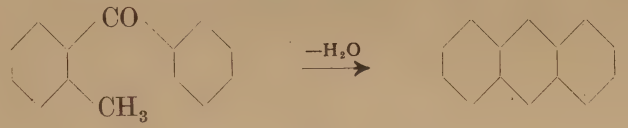



[1]) 9,10-Dihydro-anthracen und seine Derivate sind in allen denjenigen Fällen hingeschrieben worden, in denen ihre primäre Bildung angenommen werden muß. Fast immer tritt jedoch unter den Reaktionsbedingungen sofortige Dehydrierung ein.

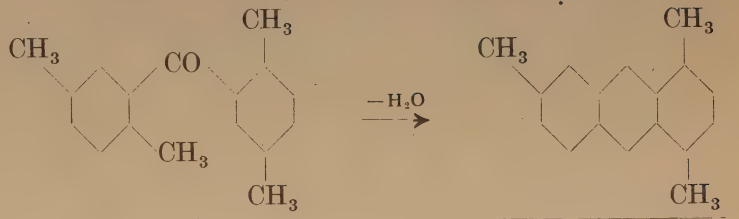
3. Nach Fittig



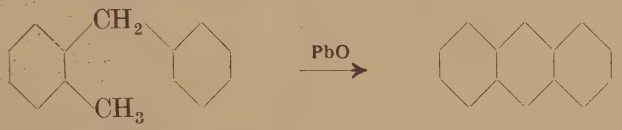

4. Durch Wasserabspaltung



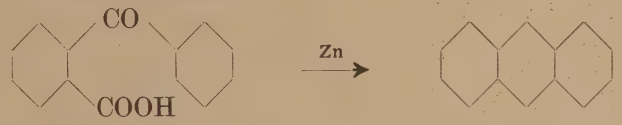

z. B.



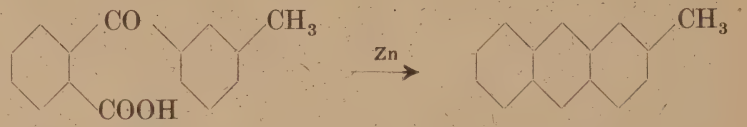

5. Durch Oxydation



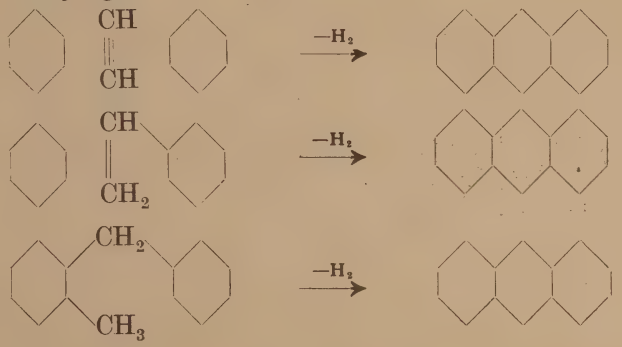

6. Durch Reduktion



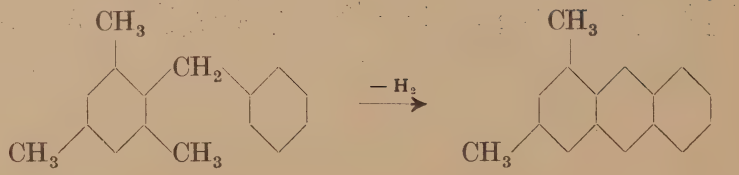

z. B.




7. Pyrogen



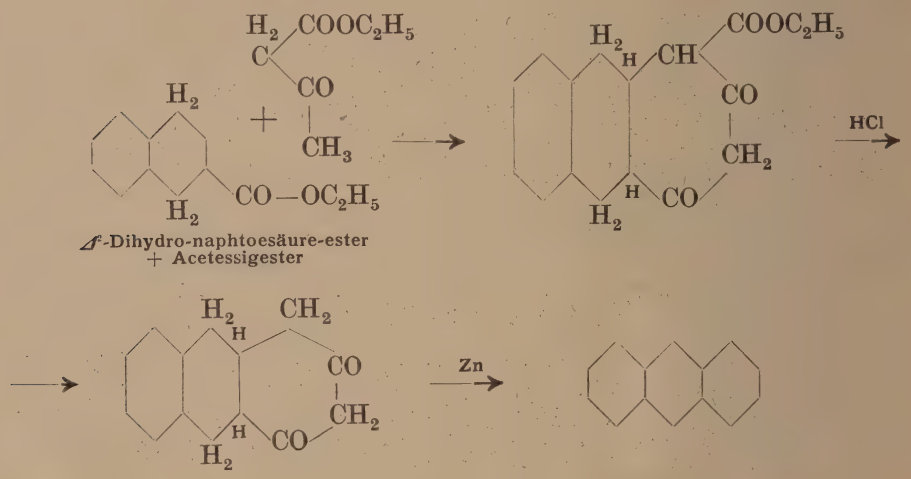

z. B.



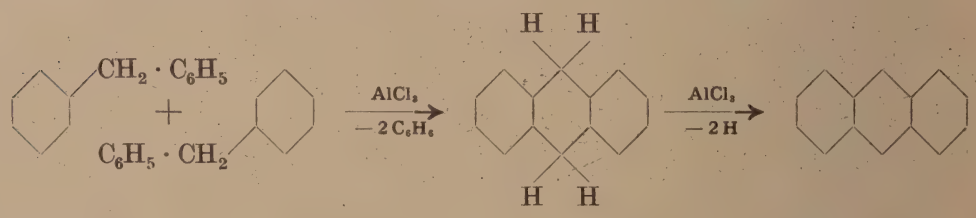
Schwefelsäure auf ein Gemisch von Benzol, Essigester und Formaldehyd[1]), Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Äthyl-benzyläther[2]), Kondensation von Trichloressigsäure-benzylester mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und darauffolgende Destillation des entstandenen Produktes; die Ausbeuten sollen bei letztgenanntem Verfahren recht gut sein[3]).

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und Acetylen liefert nach Cook und Chambers[4]) ca. 5% *9,10-Dimethyl-anthracen* (nicht das Dihydrid); Toluol gibt unter denselben Bedingungen *2,6-Dimethyl-anthracen* neben wenig *2-Methyl-anthracen* und sehr wenig *1,6-Dimethyl-anthracen.*

Interessant ist folgende Synthese aus einem *Naphthalinderivat*[5]):




Dibrom-anthracen wird als Nebenprodukt bei der Bromierung von Triphenyl-brom-methan erhalten[6]). Anthracen entsteht häufig als Nebenprodukt bei der Darstellung von Diphenylmethan mit Aluminiumchlorid[7]). Man hat es sich durch Einwirkung des letzteren auf Diphenylmethan entstehend zu denken, wobei nachgewiesenermaßen[8]) Benzol frei wird:




Über die Synthese von *Anthronen* vgl. S. 246 ff., über die Synthese von *Anthrachinonen* vgl. S. 228 ff.

---

[1]) Thiele und Balhorn, B. **37**, 1467 (1904).
[2]) Henzold, J. pr. [2] **27**, 519 (1883).
[3]) Delacre, C. r. **120**, 155 (1895); Bl. [3] **13**, 302 (1895).
[4]) Cook und Chambers, Am Soc. **43**, 334 (1920).
[5]) Colver und Noyes, Am. Soc. **43**, 898 (1921).
[6]) Kölliker, A. **228**, 254 (1885).
[7]) Radziewanowski, B. **27**, 3226 (1894).
[8]) Scholl und Seer, B. **55**, 330 (1922).

## 2. Gewinnung des Anthracens.

Keine der angeführten Synthesen hat bis jetzt Bedeutung für die Praxis erlangt. So ist die wichtigste Quelle für die *technische Gewinnung* des Anthracens auch heute noch der Steinkohlenteer[1]). Ausgangsmaterial ist das *Anthracenöl* oder *Grünöl*, die letzte bei der Destillation des Steinkohlenteers zwischen 270° und 400° übergehende Fraktion. Aus ihr krystallisiert bei mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur 6—10% grünlichgelbes *Roh-anthracen* aus, das nur 15—30% reines Anthracen enthält. Es wird durch Nutschen, Pressen und Schleudern möglichst von dem anhaftenden Öle befreit. Nach einem anderen Verfahren bringt man die festen Anteile des Teeröls durch Emulgieren in Gegenwart eines Lösungsmittels zur Abscheidung und filtriert durch feinporige Filter von der Emulsion. Die Beimengungen des so erhaltenen Produktes (Phenanthren, Acenaphthen, Fluoren, Paraffin, Carbazol, Methylanthracen, Acridin u. a.) können zum Teil durch kaltes oder heißes Pressen, besser durch Waschen mit Solventnaphtha oder Kreosotöl entfernt und so ein angereichertes, aber doch nur 40% bis höchstens 50% enthaltendes Produkt erzielt werden[2]). In diesem Zustande geht es in die Farbenfabriken zur weiteren Reinigung; es läßt sich zwar, nachdem man es durch eine Destillation mit überhitztem Wasserdampf in feine Verteilung gebracht hat, schon mit Vorteil zu Anthrachinon oxydieren, weil die Beimengungen viel schwerer von Chromsäure angegriffen werden als Anthracen, doch ergibt die Verwendung solchen Rohanthracens, besonders der paraffinreichen Sorten, manche Übelstände.

Die 90—94% flüssigen Bestandteile des Anthracenöls, das sog. filtrierte Anthracenöl scheidet nach einer nochmaligen Destillation, bei welcher der Vorlauf bis 300° gesondert aufzufangen ist, abermals ein (unreineres) Rohanthracen (Rohanthracen II) aus. Das davon abgepreßte Öl — filtriertes Anthracenöl II — dient unter dem Namen Carbolineum zur Konservierung des Holzes und zur Herstellung von Baumschutzmitteln (Obstbaum-Carbolineum).

## 3. Reinigung des Anthracens.

Viele Verfahren sind für die weitere Reinigung des Anthracens ausgearbeitet worden. Das Kernproblem ist dabei die Entfernung des reichlich vorhandenen *Carbazols*, obwohl es nicht der störendste Begleiter ist. Unangenehmer sind vielmehr *Paraffine* und *Methylanthracen*, das die Nuance des Alizarins unvorteilhaft verändert. Die Reinigungsverfahren lassen sich in drei Gruppen einteilen:

1. Reinigung durch Herauswaschen der Begleitstoffe oder Umkrystallisieren, wobei die Begleiter in Lösung bleiben,
2. Entfernung speziell des Carbazols durch Überführung in Derivate und zwar
   a) in das Kalisalz (durch Kalischmelze),
   b) in andere Derivate (Nitrosoverbindung, Formaldehydverbindung, Verbindung mit Schwefelsäure).

[1]) Dumas und Laurent, A. 5, 10 (1833); A. ch. [2] 50, 187 (1833).

[2]) A. Spilker, Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle (1908), S. 88. — G. Lunge, H. Köhler, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks (1912), I, S. 576. — F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie (1914), I, S. 461.

Ganz vorzüglich sind hydrierte Phenole und ihre Ester, wie Cyclohexanon oder Cyclohexanol-acetat zum Umkrystallisieren von Rohanthracen geeignet. Man erhält damit 91 % Ausbeute an reinem Anthracen von wenigstens 95 % Reingehalt[1]). Ein sehr hochwertiges Produkt (90—98 %) ergibt die Extraktion mit Anilin-, Pyridin- uod Chinolinbasen[2]), welche Anthracen schwer lösen. Man erzielt damit ein Anthracen von 75—80 % Reingehalt. Die Pyridinbasen sind jetzt wohl das meistgebrauchte Reinigungsmittel für Anthracen. Empfehlenswert ist auch das Ausziehen mit flüssigem Ammoniak[3]) oder flüssigem Schwefeldioxyd[4]), welches besonders Carbazol gut löst. Auch hierbei kann ein Reinheitsgrad von 70—80 % erzielt werden.

Gut, aber teuer und unbequem ist die Entfernung des Carbazols als Carbazolkalium

H K

durch Kalischmelze bei 220—240° nach Graebe[5]), die meist mit anderen Verfahren zusammen angewandt wird. So schmilzt man z. B. vorgereinigtes Anthracen mit Ätzkali, destilliert das Anthracen im Vakuum ab und fängt es gleich in siedenden Anilin, Pyridin- oder Chinolinbasen auf, aus denen es krystallisiert wird. Man soll so 95—96 % des Anthracens in Form einer Ware von 95—98 % Reingehalt gewinnen. Schon bei ca. 140° bildet sich Carbazolkalium, wenn man vorgereinigtes (ca. 70 %iges) Anthracen in Lösung mit Ätzkali kocht; man erhält anthracenfreies Carbazol und carbazolfreies Anthracen von über 90 % Reingehalt[6]). Durch Hydrolyse mit Wasser kann das Carbazol wiedergewonnen werden, es hat neuerdings als Ausgangsmaterial für die wertvollen Hydronblaufarbstoffe Bedeutung erlangt. Die Trennung von Anthracen und Carbazol läßt sich auch bewerkstelligen, indem man letzteres mit Formaldehyd in Gegenwart von Alkali kondensiert und die entstehende Verbindung mit Alkohol herauslöst[7]).

Weiterhin sind vorgeschlagen worden: Lösen in 110—120° heißer Ölsäure und Auskrystallisieren[8]); Ausziehen mit Paraffinöl[9]); Auskochen mit Acetonöl[10]), welches Anthracen fast gar nicht löst; Destillation zusammen mit Gasölen, Vaselinöl oder ähnlichen Kohlenwasserstoffen des Erdöls[11]); Destillation zusammen mit Pyridin[12]); Schütteln einer Lösung in heißer Solvent-

[1]) Tetralin-Ges., D.R.P. 389878 (1922); Frdl. **14**, 830.

[2]) Chem. Fabriks-Aktienges. in Hamburg, D.R.P. 42053 (1887); Frdl. **1**, 305. — Clark, J. of I. **1919**, 204. — Michael & Co., D.R.P. 377473 (1921); Frdl. **14**, 829.

[3]) Wilton, D.R.P. 113291 (1899); Frdl. **6**, 47.

[4]) Bayer, D.R.P. 68474 (1892); Frdl. **3**, 194.

[5]) Graebe, A. **202**, 22 (1880). — A.-G. f. Teer- u. Erdölindustrie, D.R.P. 111359 (1899); Frdl. **6**, 46. — Agfa, D.R.P. 178764 (1906); Frdl. **8**, 228.

[6]) Kinzlberger, D.R.P. 374835 (1917); Frdl. **14**, 828.

[7]) Michael & Co., D.R.P. 386597 (1921); Frdl. **14**, 544.

[8]) Remy und Erhart, D.R.P. 38417 (1886); Frdl. **1**, 304.

[9]) Caspers, E. P. vom 9. Mai 1873.

[10]) Bayer, D.R.P. 78861 (1894); Frdl. **4**, 270.

[11]) Weil und Chem. Fabr. Billwärder, D.R.P. 369366 (1920); Frdl. **14**, 827.

[12]) Frankhaenel, D.R.P. 226112 (1909); Frdl. **10**, 572.

naphtha mit konzentrierter Schwefelsäure[1]); Behandeln mit salpetriger Säure in Gegenwart von Benzol, Carbazol gibt dabei eine in Benzol lösliche Nitrosoverbindung[2]).

*Chemisch reines Anthracen* wird erhalten, indem man das am besten durch Kalischmelze vorgereinigte technische Anthracen im Vakuum umdestilliert und systematisch aus Benzol umkrystallisiert oder auch sublimiert[3]). Will man *reinstes Anthracen* im Kleinen gewinnen, so ist es weitaus das Beste, zu dem leicht zu reinigenden Anthrachinon zu oxydieren und dieses nach v. Pergers Methode mit Zinkstaub und Ammoniak zu Dihydro-anthranol zu reduzieren, welches leicht unter Wasserabspaltung reines Anthracen liefert[4]) (vgl. S. 168, 169).

### 4. Physikalische Eigenschaften.

Anthracen bildet farblose, monokline Tafeln, die in ziemlich reinem Zustand (wie man es etwa durch Umkrystallisieren der bei chemischen Umsetzungen erhaltenen Produkte gewöhnlich erhält) bei 213° oder 214° schmelzen. Reines Anthracen schmilzt bei 216,5°[5]) [217° korr.[6])]. Durch weitgehendste Reinigung soll der Schmelzpunkt bis auf 218° getrieben werden können[7]). Als Siedepunkte werden angegeben: 340°[8]), 342°[9]), 351°[10]), im Vakuum des Kathodenlichtes 103—104°[11]).

In ganz reinem Zustande zeigen die Krystalle *violette Fluoreszenz*, die auch an geschmolzenem und gelöstem Anthracen zu beobachten ist[12]). Die geringsten Beimengungen („Chrysogen") des nicht völlig gereinigten, noch schwach gelben Anthracens vernichten die Fluoreszenz völlig, doch ist die violette Fluoreszenz allein *kein* Kriterium für die Reinheit des Anthracens. Bei stärkerer Verunreinigung tritt eine *gelbgrünliche Fluoreszenz* auf. Über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Konstitution bei Anthracenderivaten vgl. S. 13.

Die Löslichkeit in allen üblichen organischen Solventien ist gering; am besten lösen noch Benzol und Toluol. Quantitative Angaben über die Löslichkeit in verschiedenen Medien bei verschiedenen Temperaturen siehe Literatur[13]). Zusammensetzung und Schmelzpunkte der Eutektika des Anthracens mit anderen Bestandteilen der Teeröle[14]). Absorptionsspektren von An-

[1]) Veselý und Votoček, D.R.P. 164508 (1904); Frdl. 8, 227.
[2]) Wirth, D.R.P. 122852 (1900); Frdl. 6, 48.
[3]) Ullmann, Enzykopädie d. techn. Chemie (1914), I, 461.
[4]) v. Perger, J. pr. [2] 23, 146 (1881).
[5]) Reissert, B. 23, 2245 (1890). — Kempf, J. pr. [2] 78, 234, 256 (1908).
[6]) Graebe, A. 247, 264, Anm. (1888).
[7]) Kirby, Journal Soc. Chem. Ind. 40, 274.
[8]) Kirby, Journal Soc. Chem. Ind. 40, 274.
[9]) Nelson und Senseman, Journal of Industr. a. Engin. Chem. 14, 58 (1922).
[10]) Schweitzer, A. 264, 195 (1891). — Allen, Soc. 77, 412 (1900).
[11]) Krafft und Weilandt, B. 29, 2240 (1896).
[12]) Fritzsche, J. pr. [1] 101, 336 (1867); 106, 275, 276 (1869). — Liebermann, B. 13, 913 (1880). — Vgl. Stark und R. Meyer, C. 1907, I, 1526. — Pinnow, J. pr. [2] 66, 297 (1902). — Stevenson, Journ. of Phys. Chem. 15, 845 (1911).
[13]) Lobry de Bruyn, Ph. Ch. 10, 784 (1892). — v. Bechi, B. 12, 1978 (1879). — Versmann, Ch. N. 30, 204 (1874); J. 1874, 423. — Findlay, Soc. 81, 1217 (1902). — Hardman und Partington, Soc. 99, 1774 (1911). — Hildebrand, Ellefson und Beebe, Am. Soc. 39, 2297 (1917).
[14]) Pascal, Bl. [4] 29, 644 (1921).

thracenlösungen[1]). Dielektrizitätskonstante[2]). Molekulare Verbrennungswärme[3]). Molekular-Refraktion[4]). Dampfdruck-Kurve zwischen Schmelzpunkt und Siedepunkt[5]).

### 5. Chemisches Verhalten.

*a) Additionsverbindungen.*

Infolge des ungesättigten Charakters des Mittelkernes bildet Anthracen mancherlei Additionsverbindungen. Schon seit langem bekannt ist *Pikrinsäure-Anthracen*[6]), rubinrote Krystalle vom Schmelzpunkt 139° (138°), die aus heißen Lösungen äquimolekularer Mengen der Komponenten in Benzol ausfallen und durch viel Alkohol, Wasser, Alkalien, auch durch Schmelzen in die Komponenten zerlegt werden. Die Verbindung wird häufig zur Charakterisierung und Abscheidung des Anthracens aus Gemischen benutzt. Der Pikrinsäure verwandte Stoffe geben gleichfalls äquimolekulare Additionsverbindungen; es sind beschrieben worden: *Pikrylchlorid-Anthracen*[7]), orange, Schmp. 141,6° (Zers.); *Pikramid-Anthracen*[8]), blutrot; *Styphninsäure-Anthracen*[9]), rubinrot.

Mit Chinon bildet Anthracen ein äquimolekulares Chinhydron[10]). In Toluol entsteht mit *2,7-Dinitro-anthrachinon* (Fritzsches „Reactif") eine charakteristisch violett gefärbte Verbindung[11]); eine Additionsverbindung entsteht auch mit Dinitro-thiophen[12]).

In ätherischer Lösung addiert Anthracen zwei Atome Natrium; die entstehende tiefblaue, pyrophore, äußerst luftempfindliche Verbindung ist *9,10-Dinatrium-9,10-dihydro-anthracen*, denn sie gibt beim Behandeln mit Kohlensäure 9,10-Dihydro-anthracen-9-carbonsäure und 9,10-Dihydro-anthracen-9,10-dicarbonsäure[13]).

Auch in der Neigung des Anthracens, sich bei *Belichtung* in festem, flüssigem und dampfförmigem Zustande, besonders auch in Lösung zu dimerisieren, bekundet sich der ungesättigte Charakter des Mittelkernes[14]). Sehr leicht addieren sich auch Wasserstoff[15]), Halogene[16]), Salpetersäure und Stickdioxyd[17]) an die *ms*-Kohlenstoffatome. Ein Ozonid hat Molinari flüchtig beschrieben[18]).

---

[1]) Hartley, Soc. **39**, 162 (1881). — Baly und Tuck, Soc. **93**, 1912 (1908). — Stark und Steubing, C. **1908**, II, 752. [2]) Rudolfi, Ph. Ch. **66**, 723 (1909).

[3]) Berthelot und Vieille, A. ch. [6] **10**, 444 (1887). — Stohmann, Kleber und Langbein, J. pr. [2] **40**, 92 (1889).

[4]) Chilesotti, Gazz. **30**, I, 156 (1900). — v. Auwers, B. **56**, 69 (1923). — Krollpfeiffer, B. **56**, 77 (1923).

[5]) Nelson und Senseman; Journal of Industr. a. Engin. Chem. **14**, 58 (1922).

[6]) Fritzsche, J. pr. [1] **73**, 288 (1858); A. **109**, 249 (1859). — Anderson, Soc. **15**, 48 (1862); A. **122**, 300 (1862). — Berthelot, Bl. [2] **7**, 34 (1867); A. ch. [4] **12**, 183 (1867). — Graebe, A. **163**, 365 (1872). — Behrend, Ph. Ch. **15**, 186 (1894). — Kremann, M. **26**, 146 (1905).

[7]) Jefremow, Ж **50**, 441 (1918); C. **1923**, III, 380.

[8]) Jefremow, Ж **50**, 441 (1918); C. **1923**, III, 380.

[9]) Jefremow, Ж **51**, 353 (1919); C. **1923**, III, 770.

[10]) Kremann u. Mitarbeiter, M. **43**, 269 (1922).

[11]) Fritzsche, J. pr. [1] **105**, 134 (1868); J. **1868**, 397.

[12]) Rosenberg, B. **18**, 1778 (1885).

[13]) Schlenk, Appenrodt und Thal, B. **47**, 479 (1914).

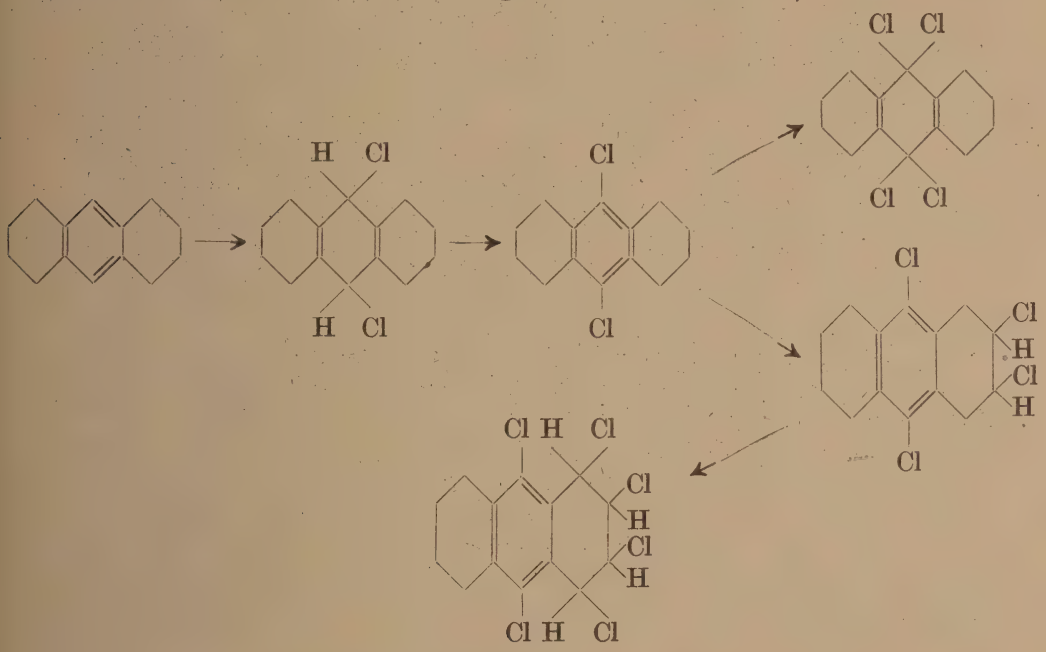
[14]) Vgl. S. 133. [15]) Vgl. S. 50. [16]) Vgl. S. 83 ff. [17]) Vgl. S. 98, 99.

[18]) Molinari, B. **40**, 4160 (1907).

*b) Verhalten gegen Halogene.*

Mit *Fluor* reagiert Anthracen auch bei —187° unter Explosion und Abscheidung von Kohle[1]).

Das primäre Einwirkungsprodukt von *Chlor* auf Anthracen ist das sehr unbeständige 9,10-Dichlorid, das leicht Chlorwasserstoff verliert, um in 9-Chlor-anthracen überzugehen. Dieses läßt sich weiter chlorieren zu 9,10-Dichlor-anthracen, das seinerseits wieder zur Addition von Chlor befähigt ist. So erklärt sich das Auftreten von 9,10-Dichlor-anthracen, 9,10-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9,10) und 9,10-Dichlor-anthracen-tetrachlorid-(1,2,3,4) beim Chlorieren von in Benzol suspendiertem Anthracen[2]):




Höher chlorierte Produkte sollen bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid bei hoher Temperatur entstehen, doch ist es nicht möglich, mehr als 8 Atome Chlor einzuführen, weil bei zu energischer Einwirkung chlorierender Mittel bei 380° Zerstörung des Anthracens unter Bildung von Kohle, Tetrachlorkohlenstoff und Hexachlorbenzol eintritt[3]).

Ähnliches Verhalten wie gegen Chlor zeigt Anthracen dem *Brom* gegenüber[4]). Primäres Produkt ist zunächst wieder das 9,10-Dibromid, das leicht in 9-Brom-anthracen übergeht. 9,10-Dibrom-anthracen addiert wiederum leicht bis zu 4 Atomen Brom.

Wirkt *Chlor in Gegenwart von Pyridin* auf Anthracen ein, so entstehen bei guter Kühlung praktisch keine Chlor-anthracene, sondern das 9,10-Dihydro-anthracen-9,10-dipyridiniumdichlorid[5]).

---

[1]) Moissan und Dewar, C. r. **136**, 787 (1903).

[2]) Hammerschlag, B. **19**, 1106 (1886). — Höchst, D.R.P. 283106 (1912); Frdl. **12**, 399.

[3]) Diehl, B. **11**, 173 (1878). [4]) Vgl. S. 86.

[5]) Bad., D.R.P. 381180 (1921); Frdl. **14**, 836.

*c) Verhalten gegen Salpetersäure und Stickoxyde.*

Stickoxyde und ihre Hydrate greifen Anthracen nur in *ms*-Stellung an[1]). Bei der Einwirkung von genau 1 Mol Salpetersäure auf Anthracen in Eisessig entsteht bei Zimmertemperatur 9-Nitro-9,10-dihydro-anthranol-acetat, welches in 9-Nitro-anthracen übergeführt werden kann[2]). Wendet man unter gleichen Umständen überschüssige Salpetersäure an, so entsteht ein Gemisch von 9,9,10-Trinitro-9,10-dihydro-anthracen und 9-Nitro-anthron[3]). Direkt gelangt man zu den beiden einfachen Nitroderivaten des Anthracens, dem 9-Nitro- und dem 9,10-Dinitro-anthracen, wenn man unter Kühlung mit Salpetersäure nitriert, die mit Acetanhydrid und Eisessig verdünnt ist[4]). Selbst in basischem Medium, nämlich mit *Pyridinnitrat* in Pyridin läßt sich Anthracen nitrieren, hierbei entsteht 9-Nitro-anthracen[5]). 9,10-Dinitro-anthracen bildet sich bei der Nitrierung von Anthracen in Nitrobenzol[6]). Nitriert man in Gegenwart von Alkoholen, so entstehen die Alkyläther des 9-Nitro-dihydro-anthranols[7]), dessen Acetat ja, wie erwähnt, bei der Nitrierung in Eisessig entsteht. Das Nitrat dieser Verbindung bildet sich, wenn man Suspensionen von Anthracen in Chloroform mit Salpetersäure schüttelt[8]).

*d) Verhalten gegen Schwefelsäure und ihre Derivate*[9]).

Im Gegensatz zu Halogenen und Salpetersäure greift Schwefelsäure stets nur die Seitenkerne an. Anthracen ist so leicht sulfierbar, daß man unter Verwendung konzentrierter Schwefelsäure nur bei vorsichtigstem Arbeiten Monosulfosäuren erhält; die Sulfierung geht sehr leicht bis zur Bildung der 1,5- und 1,8-Disulfosäuren weiter, bei denen sie haltmacht[10]). Arbeitet man dagegen mit verdünnter Säure, dafür aber bei Temperaturen über 100°, so treten neben mehreren Disulfosäuren erhebliche Mengen der 2-Sulfosäure auf[11]). Wendet man als Verdünnungsmittel Eisessig, als Sulfierungsmittel Chlorsulfonsäure an, so entstehen die beiden Monosulfosäuren in ganz überwiegender Menge[12]). Im wesentlichen nur eine Monosulfosäure entsteht, wenn man mit Chlorsulfosäure in überschüssigem Pyridin, also im basischen Medium sulfiert[13]).

*e) Reduktion.*

Anthracen läßt sich durch Natrium und Amyl- oder Äthylalkohol, durch Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphor und durch Wasserstoff in

---

[1]) Vgl. S. 98—100.

[2]) Meisenheimer, B. **33**, 3547 (1900); A. **330**, 133 (1904). — Dimroth, B. **34**, 219 (1901). [3]) Meisenheimer und Connerade, A. **330**, 163 (1904).

[4]) Meisenheimer und Connerade, A. **330**, 164 (1904).

[5]) Battegay und Brandt, Bl. [4] **31**, 910 (1922).

[6]) Perkin, Soc. **59**, 637 (1891). — Meisenheimer und Connerade, A. **330**, 144 (1904). [7]) Perkin und Mackenzie, Soc. **61**, 854 (1892).

[8]) Meisenheimer und Connerade, A. **330**, 139 (1904).

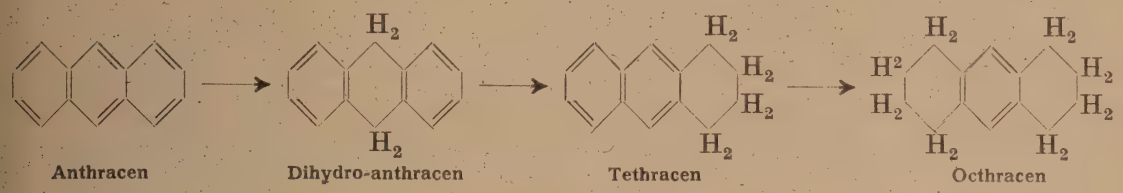
[9]) Vgl. S. 108—111.

[10]) Liebermann, B. **11**, 1610 (1878). — Liebermann und v. Rath, B. **8**, 246 (1875). [11]) Soc. St. Denis, D.R.P. 72226 (1893); Frdl. **3**, 195.

[12]) Bayer, D.R.P. 251695 (1911); Frdl. **11**, 537.

[13]) Battegay und Brandt, Bl. [4] **33**, 1667 (1923).

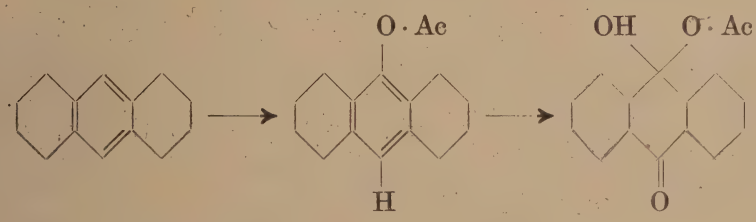
Gegenwart von Nickel sehr leicht hydrieren[1]). Primäres Produkt ist stets 9,10-Dihydro-anthracen, dessen addierter Wasserstoff aber bei der katalytischen Hydrierung nach Schroeter in die Seitenkerne abwandert[2]):




Die Hydrierung bis zum *Octhracen* ist bei Verwendung sorgfältig gereinigten Anthracens auch technisch leicht durchführbar. Die *Perhydrierung* des Anthracens ist sowohl durch Jodwasserstoff-Reduktion als durch katalytische Reduktion nach Sabatier und Senderens möglich[3]).

*f) Oxydation.*

Bei der Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig geht Anthracen in das gegen Oxydation sehr beständige *Anthrachinon* über. Arbeitet man aber mit gelinder wirkenden Agentien unter milderen Bedingungen, so lassen sich andere Verbindungen fassen. So entsteht bei der Oxydation mit Bleidioxyd, Mangandioxyd, Ceriacetat oder Vanadinpentoxyd in siedendem Eisessig ein Gemisch der Acetate des *Anthranols* und des *Oxanthrons*[4]):

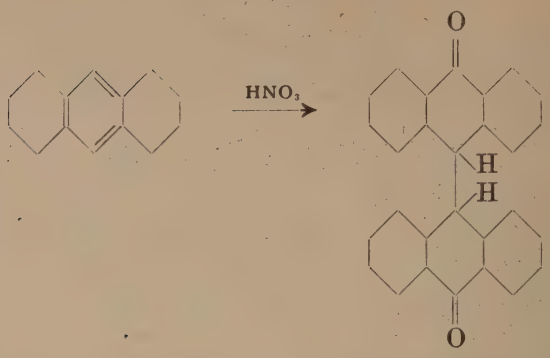



Glatte Oxydation zu *Oxanthron* läßt sich erzielen, wenn man Anthracen in wässerigem Aceton mit Brom[5]) oder in feinster wässeriger Suspension mit Chlor behandelt[6]); dabei entstehen nur unwesentliche Mengen Anthrachinon. Verwendet man statt des Wassers Alkohole, so entstehen die Äther des Oxanthrons.

Auch Salpetersäure vermag Anthracen zu oxydieren: erhitzt man die aus Salpetersäure und Anthracen in Eisessig entstehende Lösung, so entweicht Stickoxyd und es bildet sich *Dihydro-dianthron*[7]):

---

[1]) Vgl. S. 50.
[2]) Schroeter, B. **57**, 2003 (1924).
[3]) Lucas, B. **21**, 2510 (1888). — Ipatiew, Jacowlew und Rakitin, B. **41**, 996 (1908).
[4]) K. H. Meyer, A. **379**, 73 (1911). — Schulze, B. **18**, 3036 (1885).
[5]) K. H. Meyer, A. **379**, 73, 166 (1911); D.R.P. 250075 (1910); Frdl. **10**, 572.
[6]) K. H. Meyer und Zahn, A. **396**, 166 (1913).
[7]) Dimroth, B. **34**, 219 (1901).

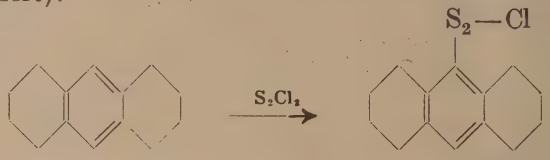



Salpetersäure, die auf Anthracen ohne Verdünnungsmittel wirkt, oxydiert es zu Anthrachinon und Nitro-anthrachinonen[1]).

*g) Verhalten gegen Schwefel und verschiedene Halogenverbindungen (Säurechloride, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Bromcyan usw.).*

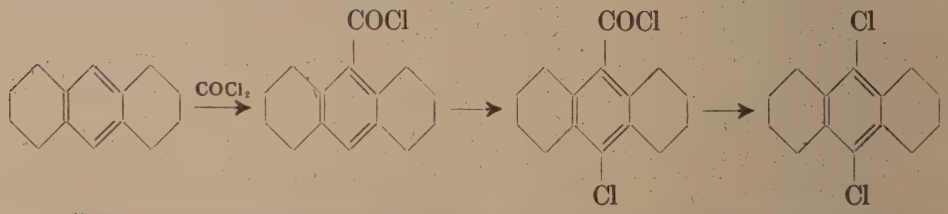
Beim Erhitzen von Anthracen mit *Schwefel* entstehen Küpenfarbstoffe[2]).

Mit *Schwefelchlorür* reagiert Anthracen schon in der Kälte sehr energisch unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Dabei entsteht in fast quantitativer Ausbeute Anthranyl-dithiochlorid[3]) (das bei der Reduktion glatt das 9-Mercaptan liefert):




Erwärmt man bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung, so soll 9,10-Dichlor-anthracen entstehen[4]). Nach Petri und Stark[5]) sollen aber in Benzol, auch wenn man bis zur Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung erhitzt, schwefelhaltige Produkte entstehen, durch deren Reduktion Anthranyl-9-mercaptan gewonnen werden kann.

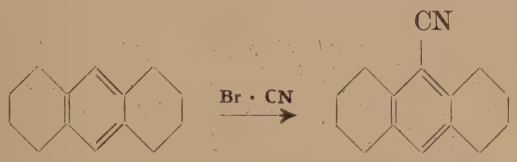
Mit *Phosgen*[6]) entsteht 9-Anthroylchlorid, bei höherer Temperatur tritt gleichzeitige Chlorierung in *ms*-Stellung ein:



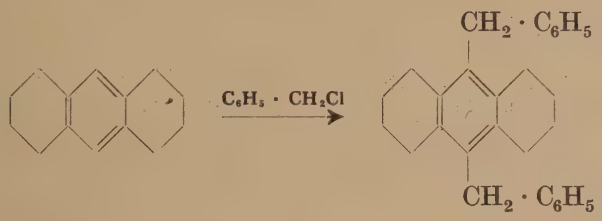

Ähnlich wie Phosgen wirkt bei höherer Temperatur *Oxalylchlorid*[7]); bei niederer Temperatur in Gegenwart von Aluminiumchlorid bildet sich neben Anthroylchlorid auch Aceanthrenchinon:

[1]) Vgl. S. 97. [2]) Bad., D.R.P. 186990 (1906); Frdl. **9**, 806.
[3]) Friedländer und Simon, B. **55**, 3969 (1922).
[4]) Lippmann und Pollak, B. **34**, 2767 (1901).
[5]) Petri und Stark, D.R.P. 360608 (1919); Frdl. **14**, 834.
[6]) Graebe und Liebermann, B. **2**, 678 (1869). — Behla, B. **18**, 3169 (1895): B. **20**, 701 (1887). — Liebermann, A. **161**, 121 (1872).
[7]) Liebermann und Zsuffa, B. **44**, 208 (1911).

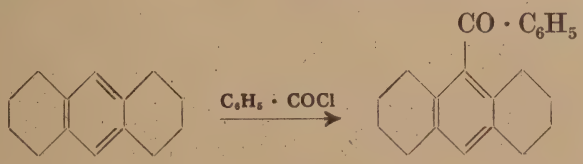
Ganz frisch bereitetes *Bromcyan*[1]) kondensiert sich unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid mit Anthracen zu Anthracen-9-nitril:




Der Benzylrest läßt sich zweimal in *ms*-Stellung einführen, wenn man Anthracen in Schwefelkohlenstoff mit *Benzylchlorid* und Zinkstaub sehr lange kocht[2]):




Ein bis zwei Benzoylreste kann man mit *Benzoylchlorid* oder *Benzoesäure-anhydrid* nach der Friedel-Craftsschen Methode in das Anthracen einführen, wobei natürlich zuerst der Eintritt in den Mittelkern erfolgt[3]). Besonders rasch und glatt entsteht 9-Benzoyl-anthracen bei tieferer Temperatur[4]):




Über die Kondensation von Anthracen mit *Benzol* durch Aluminiumchlorid in Gegenwart von Sauerstoff vgl. eine Mitteilung von Schaarschmidt[5]).

## 6. Analytisches.

### *a) Qualitative Bestimmung.*

Zum qualitativen Nachweis des Anthracens wird sehr häufig die *Pikrinsäureverbindung* benutzt[6]). Sie entsteht beim Zusammengeben benzolischer oder konzentriert alkoholischer Lösungen der Komponenten und bildet rubinrote Nadeln vom Schmelzpunkt 139°. Sehr charakteristisch ist auch die

[1]) Karrer und Zeller, Helv. **2**, 482 (1919).
[2]) Lippmann und Pollak, M. **23**, 672 (1902).
[3]) Perrier, B. **33**, 816 (1900). — Lippmann und Fleißner, B. **32**, 2249 (1899). — Lippmann und Keppich, B. **33**, 3086 (1900). — Cook, Soc. **1926**, 1282, 1677. [4]) Krollpfeiffer, B. **56**, 2360 (1923).
[5]) Schaarschmidt, Mayer-Bugström und Sevon, B. **58**, 156 (1925).
[6]) Vgl. S. 42.

Additionsverbindung mit 2,7-Dinitro-anthrachinon, die violettrote, durch Verunreinigungen jedoch blau gefärbte Tafeln vom Schmp. 263—264° bildet[1]). Weiterhin ist zur Identifizierung die Oxydation mit Chromsäure in heißem Eisessig geeignet, welche *Anthrachinon* liefert. Ein etwas langwieriger Nachweis beruht auf der Oxydation zu Anthrachinon, das man mit rauchender Schwefelsäure sulfiert. Die Sulfosäure wird in das Bariumsalz übergeführt, das beim Verschmelzen mit Ätzkali *Alizarin* liefert[2]).

Eine sehr empfindliche Probe auf Anthracen und seine Homologen geben Dewar und Jones[3]) an: man löst Anthracen in reinster konzentrierter Schwefelsäure zu einer blaßgelben Flüssigkeit; diese wird durch Spuren salpetriger Säure, wie sie aber stets in der gewöhnlichen „reinen" Schwefelsäure enthalten sind, tief grün gefärbt. Mit mehr salpetriger Säure oder Kaliumbichromat geht die Farbe über blau in purpurrot und schließlich braun über.

*Mikrochemische Nachweismethoden* des Anthracens und einiger seiner Begleiter, nach denen man innerhalb einiger Minuten auch weniger als 1% Carbazol oder Phenanthren erkennen kann, hat Behrens angegeben[4]).

### *b) Quantitative Bestimmung.*

Zur Wertbestimmung des Anthracens bediente man sich lange Zeit fast ausschließlich der im Wesentlichen von E. Luck[5]) im Laboratorium der Höchster Farbwerke ausgearbeiteten Methode (Höchster Anthracenprobe), die eine der genauesten und zuverlässigsten der organischen Analyse ist[6]). Sie wird folgendermaßen ausgeführt:

1 g Rohanthracen wird mit 45 ccm Eisessig in einem 500 ccm-Kolben unter Rückflußkühlung bis zur Lösung gekocht. Unter stetem Sieden setzt man im Laufe von 2 Stunden tropfenweise eine Lösung von 15 g reiner, schwefelsäurefreier Chromsäure (95% Reingehalt) in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser zu und hält dann noch 2 Stunden im Sieden. Nach 12stündigem Stehen wird allmählich mit 400 ccm Wasser verdünnt und zur Abscheidung des Anthrachinons 3 Stunden lang stehen gelassen. Auf einem Papierfilter wäscht man es sodann mit kaltem Wasser, hierauf mit 1%iger Kalilauge und schließlich bis zur Entfernung des Alkalis mit kochendem Wasser. Der Filterinhalt wird in eine Porzellanschale gespritzt und bei 100° getrocknet. Man fügt 10 g rauchende Schwefelsäure von 16% Anhydridgehalt zu und erhitzt 10 Minuten auf 100—112°. Die Schale wird jetzt für 12 Stunden unter eine Glasglocke auf nasses Fließpapier gestellt und der entstandene Krystallbrei in einem Becherglase mit 200 ccm Wasser versetzt. Nach dem Erkalten wird das Chinon wieder abfiltriert und wie oben bis zu völlig neutraler Reaktion gewaschen. Man spült den Filterinhalt in eine Platinschale, trocknet bei 100° und wägt. Darauf verflüchtigt man das Anthrachinon durch vorsichtiges Erhitzen (aber nicht bis zum Glühen der Schale) und wägt die Schale

[1]) Fritzsche, J. pr. [1] **105**, 134 (1868); J. **1868**, 397. — Börnstein, Schliewiensky und Szcesy-Heyl, B. **59**, 2812 (1926).

[2]) Liebermann und Chojnacki, A. **162**, 326 (1872).

[3]) Dewar und Jones, Soc. **85**, 212 (1904).

[4]) Behrens, Rec. **19**, 390 (1900); **21**, 252 (1902).

[5]) Luck, Z. f. anal. Ch. **12**, 347 (1873); **13**, 251 (1874).

[6]) Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie (1914), I, 463. — Lunge-Köhler, Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks (1912), I, 616. — Meister, Lucius und Brüning, Z. f. anal. Ch. **16**, 61 (1877).

zurück. Die Differenz ergibt die Menge reinen Anthrachinons, aus der sich durch Multiplikation mit 0,8558 die Menge des Anthracens berechnet. Korrekturen für das im Eisessig und Wasser gelöste und beim Abspülen vom Filter verlorengehende Chinon anzubringen, ist nicht zulässig.

Durchaus zuverlässige Resultate gibt freilich auch diese vollkommenste Form der Anthrachinonmethode nicht, denn bisweilen liefert auch ein gut aussehendes Chinon schlechtes Alizarin. Basset[1]) schlägt vor, das Anthrachinon einige Zeit mit der Chromsäurelösung und Salpetersäure zu kochen, wobei reines Chinon keinen Gewichtsverlust erleiden soll. Er macht auch darauf aufmerksam, daß der Eisessig rein sein muß und die Chromsäurelösung nicht zu lange aufbewahrt werden darf[2]).

Den Hauptnachteil der Höchster Methode, die lange Arbeitszeit, sucht Sielisch[3]) neuerdings durch eine neue Methode (Rütgersmethode) zu vermeiden, die an Stelle von 3 Tagen nur 3 Stunden beansprucht, dabei genauere Ergebnisse liefert. Man schränkt die Oxydation stark ein, sublimiert das Anthrachinon nicht fort, sondern verküpt und filtriert es, fällt wieder aus, isoliert und wägt.

### *c) Verunreinigungen.*

Die wichtigsten Verunreinigungen des Rohanthracens sind *Methylanthracen*, *Phenanthren*, *Carbazol*, *Benzocarbazol* und *Paraffin*.

Ein Gehalt an Methylanthracen gibt sich an einer filzigen Beschaffenheit des Anthrachinons zu erkennen. In Zweifelsfällen ist nach A. G. Perkin[4]) die beste Wertbestimmung die Verarbeitung auf Alizarin, das bei Methylgehalt eine sehr unangenehme Nuance annimmt.

*Phenanthren* weist man nach Behrens[5]) durch Extraktion mit Benzol und Behandeln des Extraktes nach Verdunstung des Lösungsmittels mit $\alpha$-Dinitro-phenanthrenchinon, das in Nitrobenzol gelöst ist, nach. Zur Bestimmung des Phenanthrens in phenanthrenreichem Material wird mit Toluol extrahiert und als Pikrat gefällt.

*Carbazol* läßt sich nach Behrens[6]) nachweisen, indem man mit Essigester extrahiert, das Lösungsmittel verdunsten läßt und mit Nitrobenzol und Phenanthren versetzt, wobei charakteristische kupferglänzende Plättchen entstehen. Die quantitative Bestimmung des seinerseits als Rohmaterial wichtigen Carbazols wird durch Überführung in das Kalisalz ausgeführt.

*Benzocarbazol* wird an einigen charakteristischen Absorptionsbanden der Lösung des Rohanthracens in heißem Benzol erkannt[7]).

*Paraffin* wird erkannt und bestimmt, indem man das Anthracen in starker Schwefelsäure unter Erwärmen löst, die Lösung in Wasser gießt und nach dem Erkalten das nach oben gestiegene Paraffin abhebt oder mit Petroläther ausschüttelt[8]). Man kann das Paraffin auch mit Hilfe rauchender Salpetersäure vom Anthracen trennen[9]), am besten bestimmt man es aber

[1]) Basset, Ch. N. **73**, 178 (1896); Z. anal. Ch. **36**, 246 (1897).
[2]) Basset, Ch. N. **79**, 157 (1899); Z. ang. Ch. **12**, 429 (1899).
[3]) Sielisch, Z. f. angew. Ch. **39**, 682, 1248 (1926); Ch. Z. **1926**, 421. — Vgl. Rhodes, Nichols und More, Ind. Eng. Chem. **17**, 839 (1925). — F. Jacobsohn; Ch. Z. **1926**, 545.
[4]) A. G. Perkin, Journ. Soc. Dyers and Col. **1897**, Aprilheft; C. **1897**, 447.
[5]) Behrens, Rec. **21**, 252 (1902). [6]) Behrens, Rec. **21**, 252 (1902).
[7]) Nickels, Ch. N. **40**, 270 (1879; **41**, 92, 95, 117 (1880).
[8]) Allen, Commercial Organic Analysis II, 529.
[9]) Heusler und Herde, Z. f. ang. Ch. 8, 253 (1895).

auf folgende Weise[1]): Das Anthracen wird mit einer bestimmten Menge Äther geschüttelt, dieser verdampft und der Rückstand mit rauchender Schwefelsäure erhitzt. Nach dem Verdünnen wird durch ein feuchtes Filter filtriert, gewaschen und das Paraffin mit Äther in eine Schale gespült, in der es nach dem Trocknen gewogen wird.

Über die Bestimmung des Anthracens im Steinkohlenteer liegen Angaben von Nicol[2]) vor.

## II. Einfache Derivate des Anthracens.

### 1. Hydro-anthracene.

**Darstellung.** Als Reduktionsmethoden zur teilweisen oder völligen Hydrierung der Anthracenkerne stehen zur Verfügung:

1. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr (Liebermann).

2. Behandeln mit Natrium in siedendem Amyl- oder Äthyl-alkohol (Bamberger).

3. Katalytische Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel (Sabatier und Senderens; Ipatiew; Schroeter).

4. Behandeln mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (Clemmensen).

Das älteste Verfahren der Anthracenhydrierung ist das erstgenannte, welches Liebermann und seine Schüler in sehr vielen Fällen angewandt haben. Das Ergebnis der Reduktion ist immer stark abhängig von der Konzentration und Menge der Säure, der Menge des Phosphors, der Einwirkungszeit und der Reduktionstemperatur. Mit dieser Methode konnten Liebermann und seine Schüler, später Lucas und Godchot mit Sicherheit vier verschiedene Hydro-anthracene darstellen: Di-, Tetra-, Hexa- und Perhydroanthracen. Ob in der nach dieser Methode erhaltenen Verbindung, die Lucas für Dekahydro-anthracen hält, dieses Hydrid wirklich vorliegt, ist sehr fraglich.

Die unter 2. aufgeführte Methode, die Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol liefert nur das *Dihydro-anthracen*. Wieland konnte dieses Hydrid auch mit Natrium in siedendem Äthylalkohol bequem und in guter Ausbeute erhalten.

Die katalytische Hydrierung nach Sabatier und Senderens ist von Godchot[3]) für das Anthracen ausgearbeitet worden. Er gibt dieser Methode für die Herstellung größerer Mengen der höheren Hydride den Vorzug vor der Jodwasserstoffmethode, die in der Anwendung reichlich unangenehm ist, schon durch den Umstand, daß häufig die Einschlußrohre durch gebildeten Phosphorwasserstoff platzen. Nach vorheriger sorgfältiger Reinigung von Katalysatorgiften durch Erhitzen mit metallischem Natrium oder zweimaliges Umkrystallisieren aus Tetralin, Dekalin, Cyclohexanol u. a. m. kann Anthracen auch in technisch durchführbarer Weise mit überraschender Leichtigkeit zu *Oktahydro-anthracen* (*Okthracen*) hydriert werden[4]).

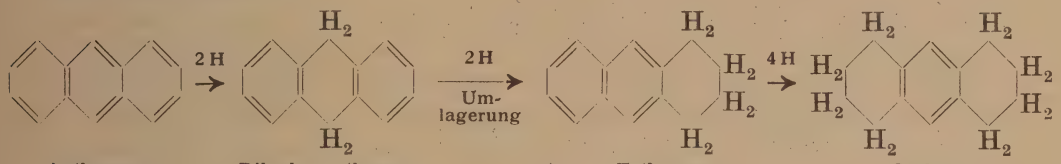
Nur auf Anthrachinon und seine Derivate anwendbar ist das Verfahren von Clemmensen[5]). Es liefert beim Anthrachinon *Dihydro-anthracen*, das

[1]) Muspratt, Chemie, 4. Aufl., 8, 70.
[2]) Nicol, Z. f. anal. Ch. **14**, 318 (1875).
[3]) Godchot, A. ch. [8] **12**, 468 (1907).
[4]) Schroeter und Tetralin-Gesellschaft, D.R.P. 352721 (1920); Frdl. **14**, 830.
[5]) Clemmensen, B. **47**, 684 (1914).

aber mit einem höheren Hydrid, wahrscheinlich *Hexahydro-anthracen* verunreinigt ist. Beim Alizarin sollen sogar 73% des Letzteren entstehen.

Der mittlere Anthracenkern wird anscheinend stets zuerst angegriffen; es können zwar bei der katalytischen Reduktion ein *Tetrahydro-* und ein *Oktohydro-anthracen mit intaktem Mittelkern* erhalten werden, doch ist auch hier das erste Produkt 9,10-Dihydro-anthracen, dessen *ms*-Wasserstoff bei weiterer Hydrierung in die seitlichen Kerne wandert. Ob nicht nebenher auch ein primärer Angriff auf einen der Seitenkerne möglich ist, läßt sich beim *Anthracen* nicht feststellen; beim *Anthranol* scheint eine primäre Seitenkernhydrierung aber tatsächlich stattzufinden.

Schroeter gibt folgendes Schema für den Verlauf der Hydrierung nach seiner Methode:




Ist einmal *Okthracen* entstanden, so läßt die anfangs enorm große Hydrierungsgeschwindigkeit stark nach, nach Schroeter, weil die bis dahin gemeinsame Ebene der 14 C-Atome nunmehr eine Knickung erfährt. Dem widersprechen aber Befunde von Schlenk (s. S. 12).

**Eigenschaften.** Gegenüber dem Anthracen und seinen Homologen zeigen die hydrierten Anthracene und Anthracenhomologen stark erniedrigte Schmelz- und Siedepunkte; fast immer können sie unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliert werden. Viele Hydro-anthracene zeigen ferner im Gegensatz zum Anthracen eine bemerkenswerte Flüchtigkeit mit Wasser- oder Alkoholdämpfen. In Übereinstimmung mit den anderweitig bestätigten Regelmäßigkeiten über Fluoreszenz und Pikratbildung weisen nur die Hydroanthracene mit intaktem Mittelkern Fluoreszenz und die Fähigkeit zur Pikratbildung auf. In alle hydrierten Anthracene lassen sich nur in den Mittelkern leicht Substituenten einführen; auszunehmen ist nur das *Perhydro-anthracen*, das infolge des gänzlichen Verlustes des aromatischen Charakters keiner Substitution mehr zugänglich ist.

Bei der Oxydation mit Chromsäure verhalten sie sich je nach ihrer Konstitution verschieden. Die Oxydation findet um so leichter statt, je mehr Wasserstoff das Hydrid enthält: beim *Perhydro-anthracen* findet mit Leichtigkeit völlige Verbrennung statt. Während die niederen Hydride bis zum Hexahydro-anthracen meist Anthrachinon liefern, das Perhydro-anthracen andererseits vollständig verbrannt wird, ohne daß Zwischenprodukte zu fassen sind, zeichnet sich das *Oktohydro-anthracen* durch eine bemerkenswerte Beständigkeit aus. Es liefert bei der Chromsäure-Oxydation zwei sauerstoffhaltige Derivate, das *Okthracenon* und das *Tethracenchinon*.

Auf Rotglut-Temperatur erhitzt, geben die meisten Hydro-anthracene ihren Wasserstoff unter Rückbildung von Anthracen ab. Auch beim Erhitzen mit Schwefel auf ca. 200° wurde mehrfach glatte *Dehydrierung* erzielt. Aluminiumchlorid übt gleichfalls eine dehydrierende Wirkung aus; so erklärt es sich, daß aus der Friedel-Craftsschen Reaktion oft nicht die zu erwartenden Dihydride, sondern gleich Anthracenderivate hervorgehen.

Vermutlich wird sich auch Erhitzen mit Selen für die Dehydrierung hydrierter Anthracenabkömmlinge bewähren[1]).

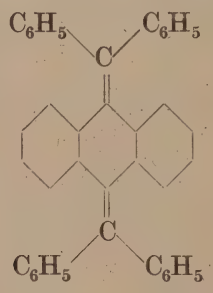
**Besonderes.** Nur ein *Dihydro-anthracen* ist bekannt und zwar das *ms*-Derivat, weil naturgemäß auf dieser niederen Stufe der Hydrierung die reaktiven *ms*-Kohlenstoffatome zuerst angegriffen werden. Den strengen Beweis für die Struktur des Dihydro-anthracens hat erst kürzlich Schroeter[2]) geführt. Er erhielt nämlich bei der Desaminierung des 9,10-Dihydro-2-anthramins ein Dihydro-anthracen, welches mit den auf andere Weise erhältlichen identisch war.

Dihydro-anthracen wurde zuerst von Graebe und Liebermann[3]) nach der Jodwasserstoffmethode aus Anthracen oder Anthrachinon erhalten, kann aber einfacher nach Bamberger[4]) durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol oder noch besser nach Wieland[5]) mit Natrium und Äthylalkohol dargestellt werden. Hans Meyer[6]) konnte die Bildung dieses Hydrids neben dem programmäßigem Anthron und Dianthranyl bei intensiver Bestrahlung des Reaktionsgemisches Anthrachinon, Eisessig, Zinn und Salzsäure beobachten.

Dihydro-anthracen kann leicht dehydriert werden sowohl durch Schütteln benzolischer Lösungen mit fein verteiltem Palladium[7]) als auch durch Erhitzen auf Rotgluttemperatur[8]) oder Erhitzen mit Schwefel auf 200°[9]), durch Schwefelsäure[10]), schließlich auch durch Aluminiumchlorid[11]). Entgegen den Angaben von Orndorff und Cameron[12]) soll Dihydro-anthracen auch bei Abwesenheit von Luft im Lichte dehydriert werden unter Bildung von *Dianthracen*[13]).

Dihydro-anthracen zeigt die allgemeinen Eigenschaften der Hydroanthracene. Es ist ferner durch einen intensiven, eigentümlichen Geruch ausgezeichnet.

Mit Benzophenonchlorid kondensiert sich Dihydro-anthracen zu der Verbindung:



(vgl. S. 64).

[1]) Vgl. Diels und Gädke, B. **60**, 140 (1927). — Diels und Karstens. B. **60**, 2323 (1927). [2]) Schroeter, B. **57**, 2003 (1924).

[3]) Graebe und Liebermann, B. **1**, 186 (1868); B. **9**, 1202 (1876). — Liebermann, A. **212**, 5 (1882). [4]) Bamberger und Lodter, B. **20**, 3073 (1887).

[5]) Wieland, B. **45**, 492 (1912).

[6]) H. Meyer, Bondy und Eckert, M. **33**, 1447 (1912).

[7]) Wieland, B. **45**, 492 (1912).

[8]) Graebe und Liebermann, B. **1**, 186 (1868).

[9]) Padova, C. r. **148**, 290 (1909).

[10]) Graebe und Liebermann, A. Spl. **7**, 268 (1870).

[11]) Scholl und Seer, B. **55**, 330 (1922).

[12]) Orndorff und Cameron, Am. **17**, 658 (1895).

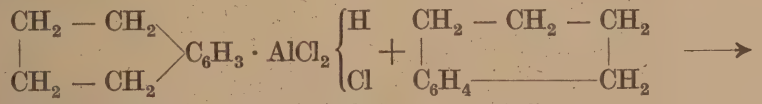
[13]) H. Meyer und Eckert, M. **39**, 241 (1918).

Recht unsicher sind unsere Kenntnisse über die *Tetrahydro-anthracene*. Wahrscheinlich ist bisher nur ein einziges chemisches Individuum dargestellt worden. Godchot[1]) gewann es durch Reduktion seines „*Dihydro-β-oxanthranols*" [wahrscheinlich Tethracen-chinon-(9,10)] mittels der Jodwasserstoff-Methode. Ipatiew[2]) erhielt wahrscheinlich dasselbe Tetrahydrid nach seiner Hochdruck-Methode, und beide Produkte wiederum hält Schroeter[3]) für identisch mit seinem „*Tethracen*". In dem „*β-Tetrahydro-anthracen*" Godchots, welches er durch katalytische Hydrierung bei 250° als Hauptprodukt erhielt und das sich auffälligerweise wie Dihydro-anthracen verhält, vermutet Schroeter ein Gemisch von Dihydro-anthracen mit höheren Hydriden. Das Tethracen des genannten Forschers kann wohl mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als das 1,2,3,4-Tetrahydro-anthracen angesehen werden. Schon seine Fähigkeit zur Pikratbildung machen wahrscheinlich, daß es einen Naphthalinkern enthält.

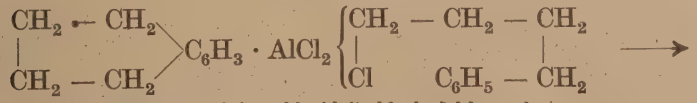
Von den *Hexahydro-anthracenen* scheinen zwei aufgefunden zu sein. Das länger bekannte „*γ-Hexahydro-anthracen*" (Godchot[4])) wurde durch Reduktion mit Jodwasserstoff aus Anthracen oder besser Dihydro-anthracen dargestellt; es scheint einen hydrierten *ms*-Kern zu enthalten. Godchot[5]) erhielt später ein isomeres „*β-Hexahydro-anthracen*" durch Wasserabspaltung aus seinem „Oktahydro-anthranol" (1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydro-anthrol-1). Nach seiner Darstellungsweise muß dieses Hydrid einen intakten Mittelkern enthalten.

Nur ein *Oktahydro-anthracen* ist bekannt. Es bildet sich überwiegend, wenn Anthracen bei 200—205° der katalytischen Hydrierung nach Sabatier und Senderens unterworfen wird[6]) und ist auch zunächst das Endprodukt der Hydrierung nach Schroeter[7]). Infolge der Arbeiten dieses Forschers kann es als das am besten bekannte und wichtigste Hydrid des Anthracens gelten.

Sehr interessant ist seine Entstehung aus Tetralin[8]). Dieses geht unter dem Einfluß geringer Mengen Aluminiumchlorid in wenigen Stunden bei 50° in ein Gemisch von Stoffen über, in dem sich unter anderem Benzol, Okthracen (Oktahydro-anthracen) und Oktanthren (Oktahydro-phenanthren) befinden. Schroeter deutet den Verlauf der komplizierten Reaktion folgendermaßen:



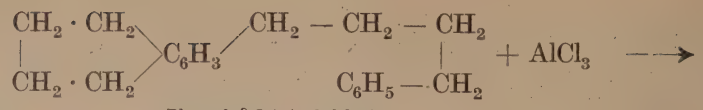
2-Tetralyl-aluminiumchlorid-chlorhydrat Tetralin



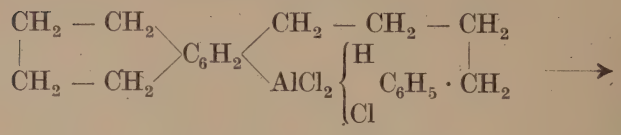
2-Tetralyl-aluminiumchlorid-4'-chlorbutyl-benzol

---

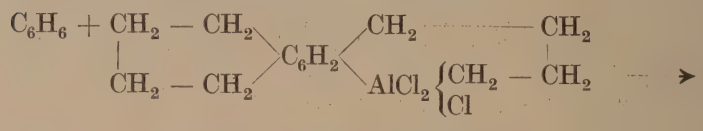
[1]) Godchot, C. r. **142**, 1202 (1906).
[2]) Ipatiew, Jacowlew und Rakitin, B. **41**, 996 (1908).
[3]) Schroeter, B. **57**, 2003 (1924).
[4]) Graebe und Liebermann, A. Spl. **7**, 272 (1870).
[5]) Godchot, C. r. **142**, 1202 (1906).
[6]) Godchot, C. r. **139**, 604 (1904). [7]) Schroeter, B. **57**, 2003 (1924).
[8]) Schroeter, B. **57**, 1990 (1924). — Tetralinges., D.R.P. 333158 (1919); Frdl. **13**, 379.



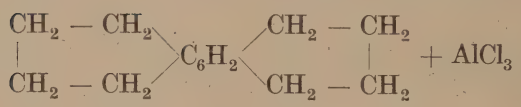
α-Phenyl-δ-2-tetralyl-butan



α-Phenylbutyl-tetralyl-aluminiumchlorid-chlorhydrat

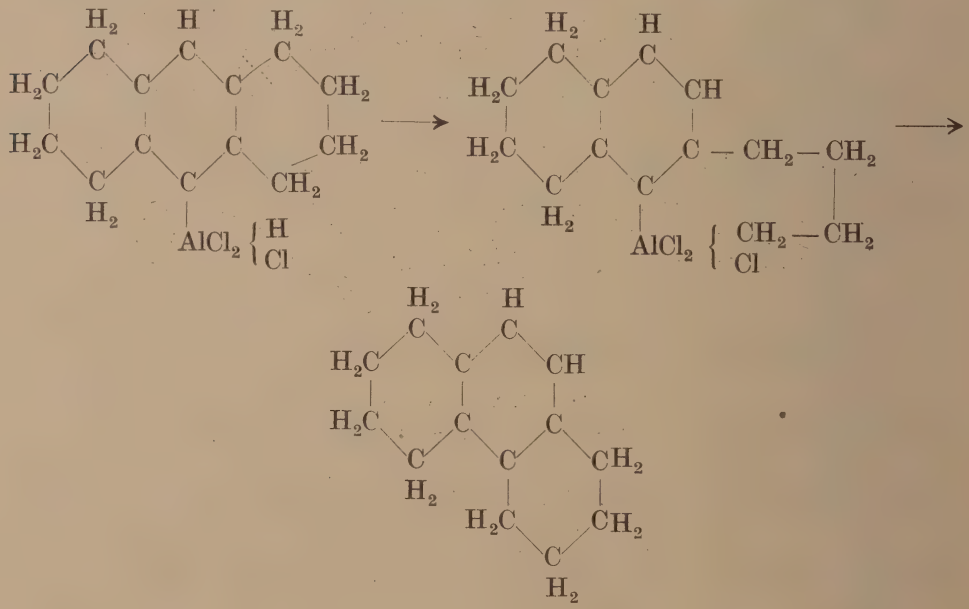


Benzol δ-Chlorbutyltetralyl-aluminiumchlorid



Okthracen

Mit wenig Aluminiumchlorid bei erhöhter Temperatur behandelt gibt *Okthracen* neben anderen Stoffen ein Gemisch gleicher Teile *Okthracen* und *Oktanthren*. Letzteres geht aber, auf die gleiche Weise behandelt, ungefähr zur Hälfte wieder in *Okthracen* über[1]). Die Reaktion ist mit Hilfe der Annahme aluminium-organischer Zwischenprodukte leicht zu deuten:

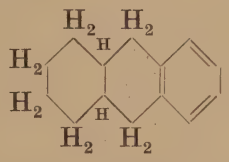


Bei der gemäßigten Oxydation mit Chromsäure wird Okthracen weder völlig verbrannt wie Perhydro-anthracen noch in Anthrachinon übergeführt

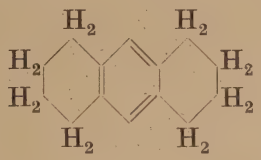
[1]) Schroeter, B. 57, 1990 (1924).

wie andere Hydro-anthracene, sondern es liefert *1-Okthracenon* („*Hexahydro-anthron*" von Godchot), welches sich zu *1-Okthracenol* („*Oktohydro-anthranol*" von Godchot) reduzieren läßt[1]) (vgl. S. 138, 139).

Nächst dem Dihydro-anthracen ist Okthracen das einzige Hydrid des Anthracens, dessen Struktur exakt bewiesen ist. Godchot[2]) lieferte mancherlei Argumente für die Formel:

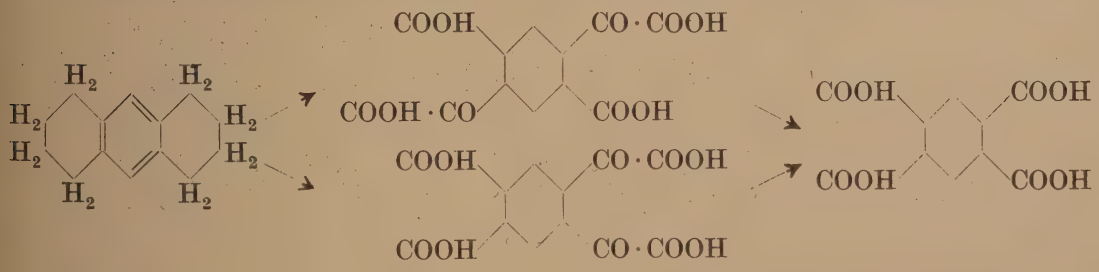


mit der aber die Fluoreszenz dieses Hydrids sowie die Fähigkeit zur Pikratbildung (beide Eigenschaften übrigens von Schroeter nicht beobachtet) nicht zu vereinbaren waren. Schroeter[3]) hat nun durch seinen schrittweisen, unter Vermeidung umlagernder Reagentien durchgeführten Aufbau des Okthracens aus Tetralin bewiesen, daß Godchots Formel falsch ist, dem Oktahydro-anthracen vielmehr folgende Struktur zukommt:



Der Gang der Synthese, die auf Seite 56 skizziert ist, läßt keinen Zweifel an der Richtigkeit der Formeln des 1-Okthracenons und des Okthracens aufkommen, die sich nun aber als identisch mit Godchots Hexahydro-anthron bzw. Oktahydro-anthracen erwiesen haben, wodurch die Strukturbeweise des genannten Forschers für Oktahydro-anthracen und seine Oxydationsprodukte hinfällig werden.

Bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung gibt Okthracen ein Gemisch der isomeren Diphthalonsäuren, das, nunmehr in saurer Lösung mit Permanganat oxydiert, glatt *Pyromellithsäure* liefert[4]), welche so, im Gegensatz zu früher, in größerer Menge bequem zugänglich ist:



Das Ergebnis dieser Oxydation ist nur mit Schroeters Formel zu vereinbaren.

[1]) Godchot, C. r. **140**, 250 (1905). — Schroeter, B. **57**, 2003 (1924).
[2]) Godchot, Bl. [4] **1**, 121 (1907).
[3]) Schroeter, Ch. Z. **44**, 758, 885 (1920). — Schroeter. B. **57**, 2005 (1924)
[4]) v. Braun und Lemke, B. **57**, 681 (1924). — Schroeter, B. **57**, 2003 (1924).

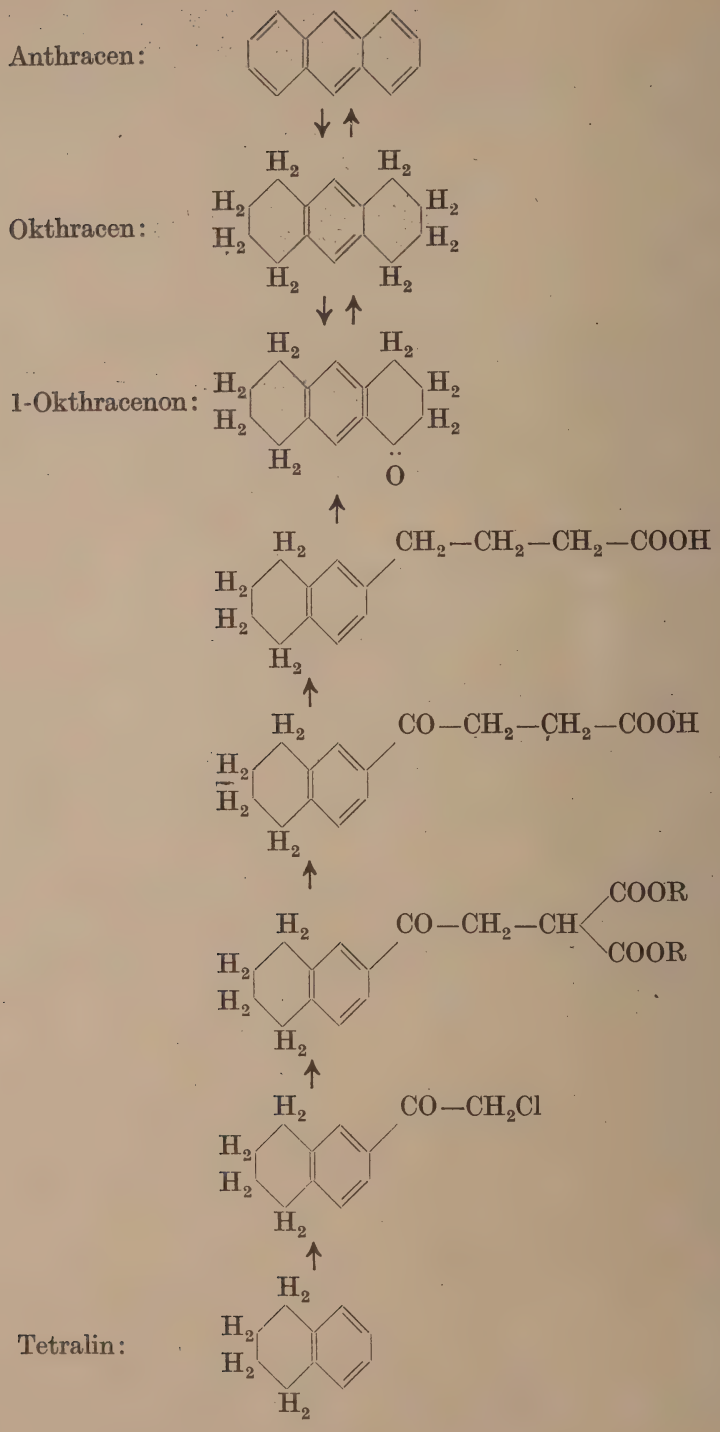

Anthracen:
Okthracen:
1-Okthracenon:
O
CH2—CH2—CH2—COOH
CO—CH2—CH2—COOH
COOR
CO—CH2—CH
COOR
CO—CH2Cl
Tetralin:

Tabelle 2.
**Hydro-anthracene.**

| | Schmelzpunkt | Siedepunkt | Fluoreszenz der Lösung | Pikrat | Methode der Darstellung[1]) | Autor |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Anthracen | 217° | ca. 350° | blau | + | — | — |
| Dihydro-a. | 108° | 305° | keine | — | 1 | Graebe u. Liebermann, A. **212**, 5 |
| | 108,5° | — | keine | — | 2 | Bamberger u. Lodter, B. **20**, 3073 |
| Tetrahydro-a. ($\beta$)(?) | 89° | 309—313° | blau | + | 3 | Godchot, C. r. **142**, 1202 |
| Tetrahydro-a. ($\gamma$) | 103—105° | — | | | 3 | Ipatiew, Jacowlew u. Rakitin, B. **41**, 996 |
| | 101° | — | keine | | 1 | Godchot, C. r. **142**, 1202 |
| | — | | | | 3 | Schroeter, B. **57**, 2003 |
| Hexahydro-a. ($\beta$) | 66,5° | 303—306° | blau | + | indirekt über 1 | Godchot, C. r. **142**, 1202 |
| Hexahydro-a. ($\gamma$) | 63° | — | keine | — | 1 | Graebe u. Liebermann, A. Spl. **7**, 272 |
| Oktahydro-a. | 71° | 292—295° | grün | + | 3 | Godchot, C. r. **139**, 604 |
| | 73—74° | $Kp_{11}$ 160—162° | keine | — | 3 | Schroeter, B. **57**, 1990, 2003 |
| Dekahydro-a. | 52—53 (?) | ca. 281—285° | keine | — | 1 | Lucas, B. **21**, 2510 |
| | 73—74° | — | keine | — | 3 | Ipatiew, Jacowlew u. Rakitin, B. **41**, 996 |
| | 39° (?) | — | keine | — | 3 | v. Braun u. Bayer, B. 58, 2680 |
| | 53° (?) | — | keine | — | 3 | Schroeter, B. **57**, 2005 |
| Dodekahydro-a (?) | — | $Kp_{15}$ ca. 145—150° (?) | keine | — | 1,3 | Godchot, Bl. [4] **1**, 724 |
| Perhydro-a. | 88° | ca. 270° | keine | — | 1 | Lucas, B. **21**, 2510 |
| | 88° | 270° | keine | — | 3 | Godchot, C. r. **141**, 1028 |
| | 88—89° | 272—277° | keine | — | 3 | Ipatiew, Jacowlew u. Rakitin, B. **41**, 996 |
| | 93° | — | keine | — | Tetralin + $AlCl_3$ | Schroeter, B. **57**, 1997 |

Die Klammern fassen identische oder wahrscheinlich identische Verbindungen zusammen.

Die chemischen Reaktionen des Oktahydro-anthracens hat Godchot[2]) eingehend beschrieben. Vgl. auch S. 137, 138.

Ebenfalls wohl nur ein *Dekahydro-anthracen* ist bekannt. Es entsteht durch zweimalige energische katalytische Hydrierung des Anthracens bei 260—300° unter 100—125 Atm. und weist keinerlei besondere Eigenschaften auf[3]).

Nicht ganz sicher ist die Existenz des *Dodekahydro-anthracens*[4]). Es ist vielleicht in dem Öl enthalten, welches stets als Nebenprodukt bei der Darstellung des *Perhydro-anthracens* entsteht.

Letztgenanntes Hydrid, das *Tetradekahydro-anthracen*, ist dagegen gut charakterisiert. Es bildet sich sowohl durch intensive Reduktion mit Jodwasser-

[1]) 1: Reduktion mit Jodwasserstoff.
2: Reduktion mit Natrium und Alkohol.
3: Katalytische Hydrierung.

[2]) Godchot, Bl. [4] **1**, 701 (1907).

[3]) Ipatiew, Jacowlew und Rakitin, B. **41**, 996 (1908).

[4]) Godchot, Bl. [4] **1**, 724 (1907).

stoff und Phosphor[1]), als auch durch katalytische Hydrierung, z. B. des Oktahydro-anthracens, nach Sabatier und Senderens, wobei gute Ausbeuten nur mit einem Metall erhalten werden, welches sich im Maximum seiner Wirksamkeit befindet[2]). Ipatiew stellte Perhydro-anthracen durch katalytische Hydrierung unter hohem Druck in drei Stufen, über Tetrahydro- und Dekahydro-anthracen dar[3]). Perhydro-anthracen wird von Brom auch bei 100° nicht angegriffen; Chromsäure oder Permanganat oxydieren die Verbindung rasch und vollständig zu Kohlensäure und Wasser. Ein vielleicht stereoisomeres Perhydro-anthracen ist von Schroeter[4]) erhalten worden.

## 2. Alkyl-, Aryl-anthracene und verwandte Kohlenwasserstoffe.

### a) *ms*-Alkyl- und Aryl-Derivate des Anthracens und 9,10-Dihydro-anthracens.

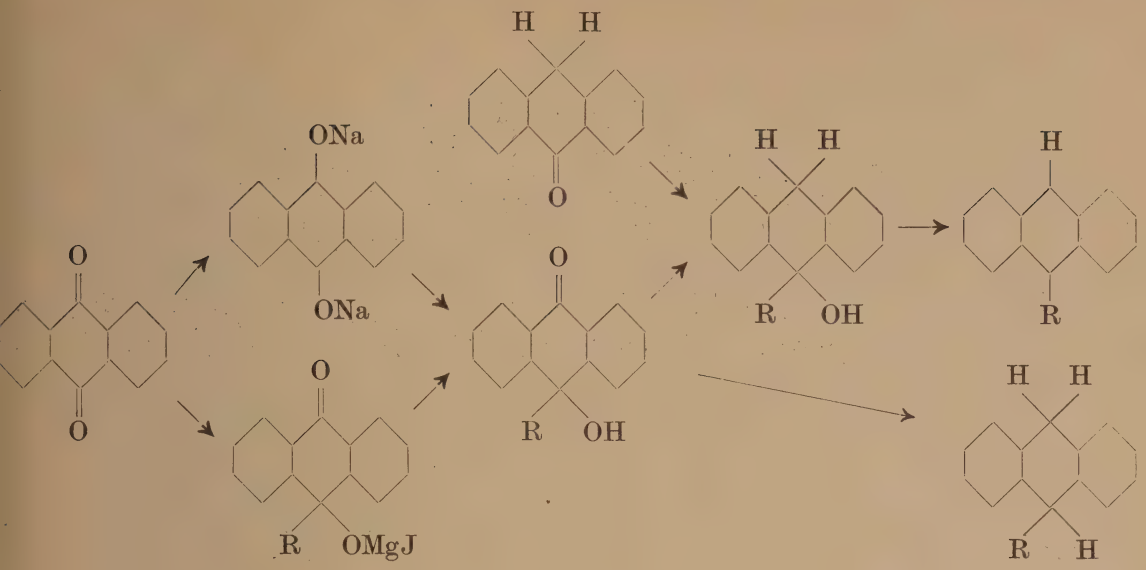
#### Darstellung.

Die *einfachen 9-Alkyl-anthracene* können nach Liebermann[5]) dargestellt werden, indem man Anthrachinon mit Zink und Alkali erhitzt, darauf mit Alkylhalogeniden alkyliert, wobei die 9-Alkyl-9,10-dihydro-anthranole entstehen, und diese schließlich durch Wasserentzug in die 9-Alkyl-anthracene überführt. Viel einfacher ist die Gewinnung der Alkyl-dihydro-anthranole aus Anthron und (2,5—3 Molen) Alkylmagnesiumhalogenid. Arbeitet man in der Kälte, so können die Alkyl-dihydro-anthranole isoliert werden, die aber schon bei Wasserbadtemperatur rasch in die entsprechenden Alkyl-anthracene übergehen. Diese gleichzeitig von Krollpfeiffer und Branscheid[6]) auf der einen, Sieglitz und Marx[7]) auf der anderen Seite bearbeitete Methode gestattet auch, 9-Methyl-anthracen herzustellen, welches Liebermann[8]) nicht herstellen konnte, weil es ihm nur ein einziges Mal gelang, bei der methylierenden Reduktion von Anthrachinon ein wahres C-Alkyl-derivat vom Oxanthron zu fassen, während sonst immer, abweichend vom Verlauf der anderen Alkylierungen, der Methyläther des Oxanthrons entstand. Durch diese alkylierende Reduktion des Anthrachinons, die besonders von Liebermann und seiner Schule[9]) bearbeitet worden ist, können unter etwas anderen Bedingungen statt der 9-Alkyl-9,10-dihydro-anthranole (außer dem Methylderivat) sämtliche 9-Alkyl-oxanthrone gewonnen werden, aus denen durch Reduktion, am besten mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor, meist gleich die 9,10-Dihydride der *ms*-Alkyl- und Aryl-anthracene entstehen. Mit Zink und Ammoniak kann man auch die Oxanthrone in die Hydroanthranole überführen.

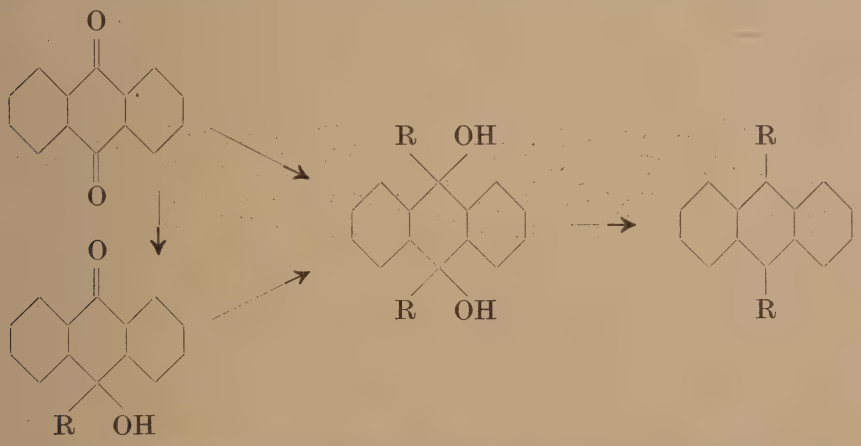
Folgendes Reaktionsschema stellt die sämtlichen eben skizzierten Möglichkeiten dar:

---

[1]) Lucas, B. **21**, 2510 (1888). [2]) Godchot, C. r. **141**, 1028 (1905).
[3]) Ipatiew, Jacowlew und Rakitin, B. **41**, 996 (1908).
[4]) Schroeter, B. **57**, 1997 (1924).
[5]) Liebermann, A. **212**, 1 (1882). — Liebermann und Tobias, B. **14**, 795 (1881). [6]) Krollpfeiffer und Branscheid, B. **56**, 1617 (1923).
[7]) Sieglitz und Marx, B. **56**, 1619 (1923). — Barnett und Matthews, B. **59**, 1436 (1926). [8]) Liebermann, B. **21**, 1175 (1888).
[9]) Liebermann, B. **18**, 1596 (1880); A. **212**, 1 (1882). — Bach, B. **23**, 1567 (1890).




Die *symmetrischen Dialkyl- und Diaryl-anthracene* gewinnt man durch Reduktion der 9,10-Dialkyl(-aryl)-9,10-dioxy-9,10-dihydro-anthracene. Diese Dihydro-anthradiole entstehen durch Einwirkung überschüssiger Grignard-Lösung auf Anthrachinon oder auf Alkyl-oxanthrone. Die Diole sind kräftige Oxydationsmittel und werden dementsprechend leicht, teilweise schon durch organische Lösungsmittel, zu den Dialkyl(-aryl)-anthracenen reduziert[1]):

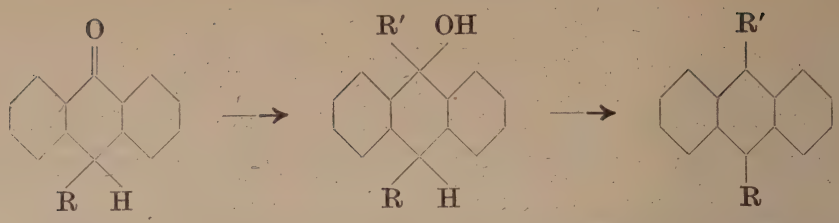



Durch *stufenweise* Einführung kann man mit Leichtigkeit auch Dialkyl-anthracene mit zwei verschiedenen Radikalen erhalten.

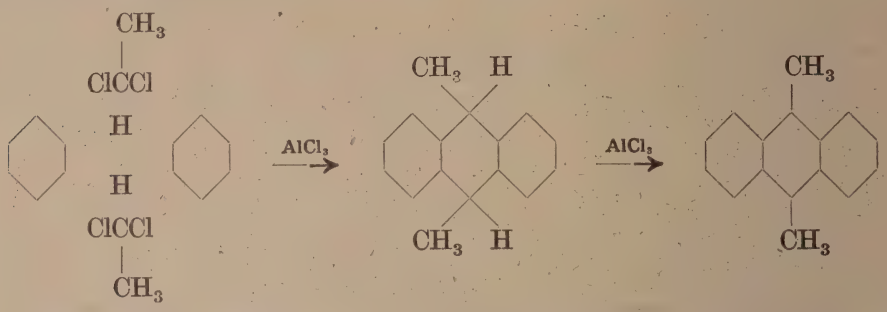
Ein zweiter Weg führt über die 9-Alkyl(-aryl)-anthrone, von denen allerdings nur wenige bekannt sind. Sie geben mit überschüssiger Grignard-Lösung die Hydro-anthranole, die meist gleich auf Dialkyl-anthracene verarbeitet wurden[2]):

[1]) Haller und Guyot, C. r. **138**, 327, 1251 (1904). — Jüngermann, B. **38**, 2868 (1905). — Ingold und Marshall, Soc. **1926**, 3080. — Barnett, Cook und Wiltshire, Soc. **1927**, 1724.

[2]) Barnett und Matthews, B. **59**, 1437 (1926). — Barnett, Cook und Wiltshire, Soc. **1927**, 1724.

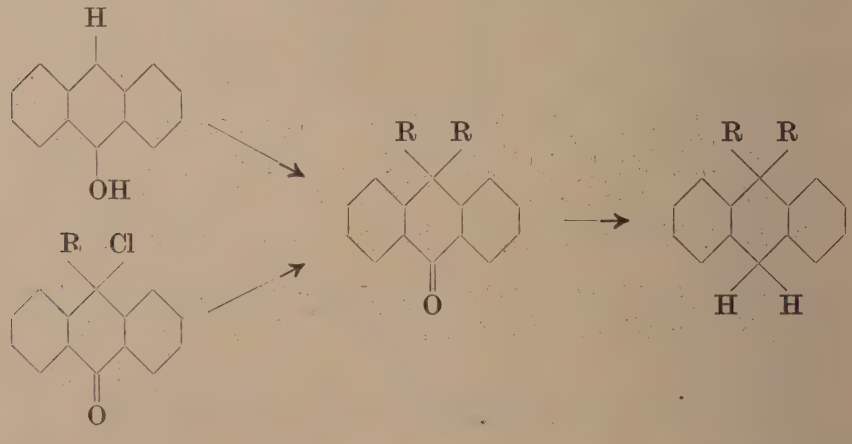


9,10-Dimethyl-anthracen ist auch unter gleichzeitiger Anthracenringsynthese aus Benzol und Äthylidenchlorid unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid gewonnen worden[1]):



Es ist nicht versucht worden, durch Anwendung der Homologen des Äthylidenchlorids die entsprechenden Anthracen-homologen aufzubauen.

Die *unsymmetrischen Dialkyl- und Diaryl-derivate des 9,10-Dihydroanthracens* bilden sich glatt durch Reduktion mit Zink und Eisessig oder Jodwasserstoff und rotem Phosphor aus 9,9-Dialkyl(-aryl)-anthronen, welche ihrerseits durch C-Alkylierung beim Kochen alkalischer Anthranollösungen mit Alkyljodiden entstehen[2]). Ein- oder zweifach phenylierte Produkte gewinnt man durch Kondensation von Alkyl- (auch Phenyl-) chlor-anthronen mit Benzol unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid[3]).



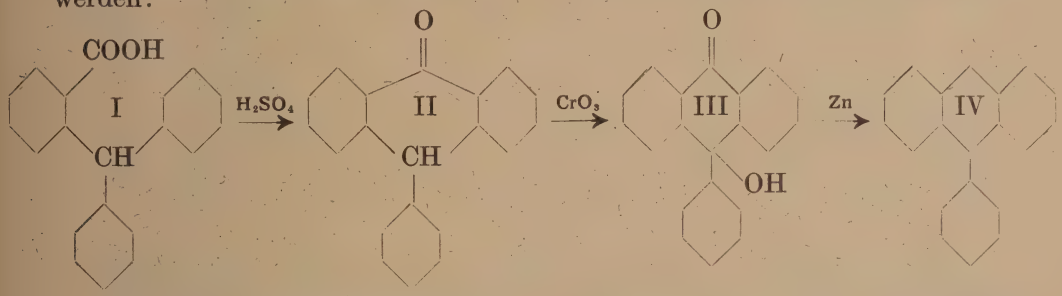
[1]) Anschütz und Angelbis, B. **17**, 165 (1884). — Anschütz und Romig, B. **18**, 664 (1885). — Anschütz, A. **235**, 305 (1886). — Barnett und Matthews, B. **59**, 1432 (1926). — Vgl. ferner Schramm, B. **26**, 1707 (1893). — Kuntze-Fechner, B. **36**, 475 (1903). [2]) Goldmann, B. **21**, 1176 (1888).

[3]) Z. B. Jüngermann, B. **38**, 2868 (1905). — Liebermann und Lindenbaum, B. **38**, 1799 (1905).

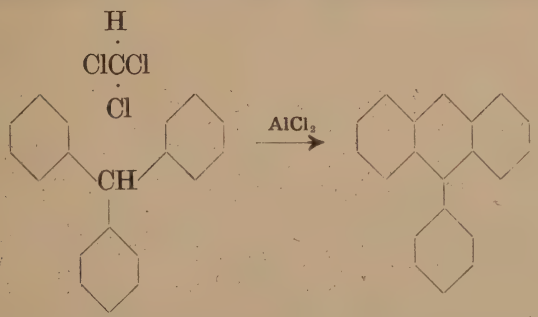
*Trialkylderivate* entstehen durch Grignardieren von Dialkyl-anthron und darauffolgende Reduktion[1]):

Die *9,10-Dihydride* der besprochenen Verbindungen, soweit sie noch keine Hydride sind, können fast immer durch Jodwasserstoff und Phosphor oder durch (bisweilen längere) Behandlung mit Natrium-amalgam und Alkohol aus den Anthracen-derivaten erhalten werden. Jüngermann[2]) konnte jedoch 9,10-Diisoamyl-anthracen nicht zum Dihydrid reduzieren.

Einige Darstellungsweisen speziell des *Phenyl-anthracens*, des *Diphenyl-anthracens* und des *Triphenyl-dihydro-anthracens* (ein *Tetraphenyl-dihydro-anthracen* ist nicht bekannt) nehmen ihren Ausgangspunkt von Triphenyl-methan- und von Benzofuran-derivaten. So gibt nach Baeyer[3]) Triphenyl-methan-*o*-carbonsäure (I) mit konz. Schwefelsäure 9-Phenyl-anthron (II), das sich mit Chromsäure zum Phenyl-oxanthron (III) oxydieren läßt. Letzteres endlich kann mit Zinkstaub in 9-Phenyl-anthracen (IV) übergeführt werden:



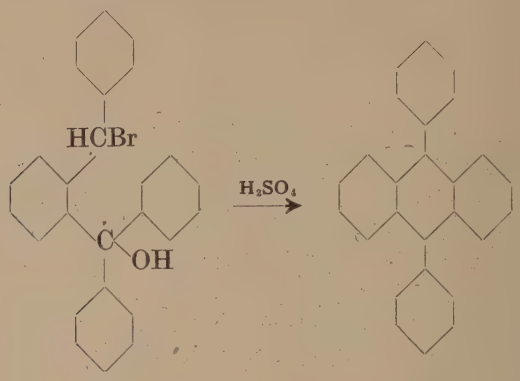

Aus Triphenylmethan, Chloroform und Aluminiumchlorid entsteht gleichfalls 9-Phenyl-anthracen, wenn auch in schlechter und schwankender Ausbeute[4]):



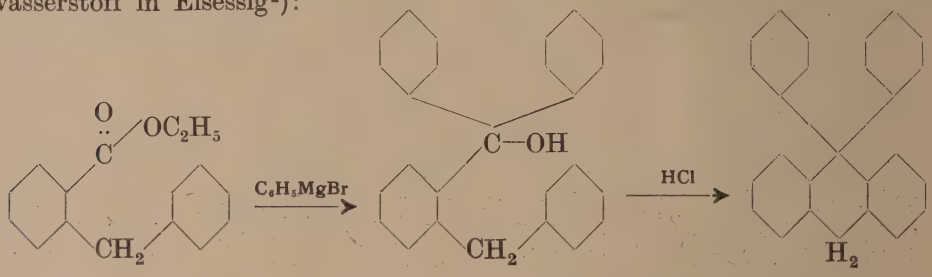

Dementsprechend bildet es sich auch durch Einwirkung von Aluminium-chlorid auf Benzol und Chloroform[5]).

[1]) Kehrmann, Monnier und Ramm, B. **56**, 169 (1923).
[2]) Jüngermann, B. **38**, 2868 (1905).
[3]) Baeyer, A. **202**, 36 (1880). [4]) Linebarger, Am. **13**, 554 (1891).
[5]) Friedel, Crafts und Vincent, Bl. [2] **40**, 97 (1883).

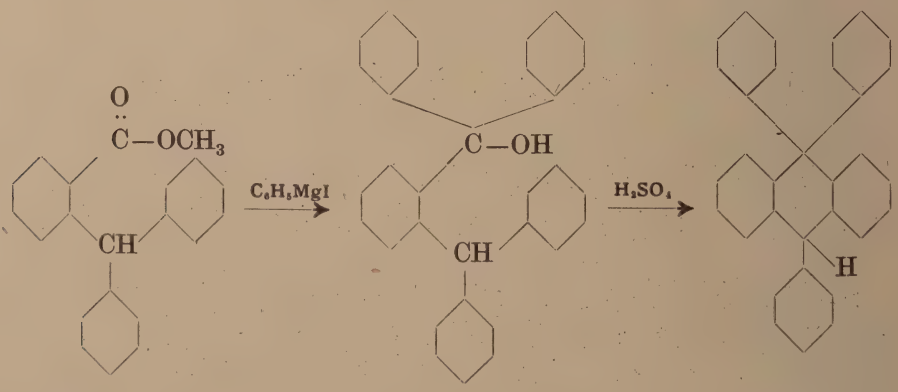
9,10-Diphenyl-anthracen erhielten Simonis und Remmert[1]) in glatter Reaktion aus *o*-Brombenzyl-triphenyl-carbinol durch Abspaltung von Wasser und Bromwasserstoff mittels Schwefelsäure:




9,9-Diphenyl-9,10-dihydro-anthracen entsteht nach Barnett, Cook und Nixon durch Erhitzen des aus Diphenylmethan-*o*-carbonsäure-äthylester und Phenylmagnesium-bromid entstehenden Produktes mit Chlorwasserstoff in Eisessig[2]):

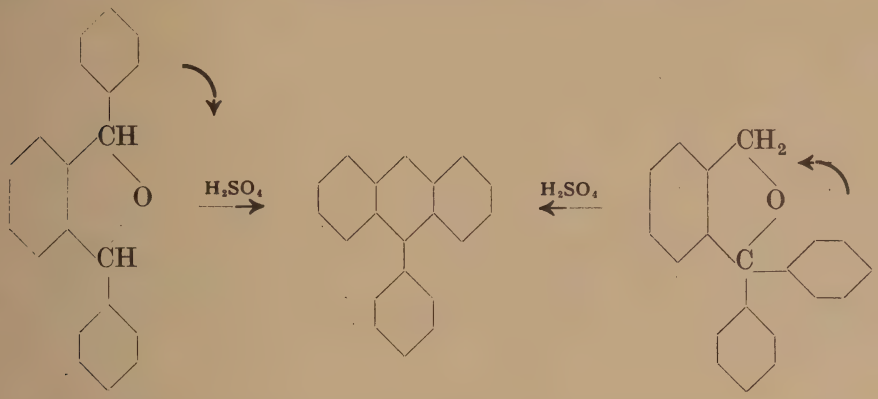



Haller und Guyot[3]) haben aus dem Methylester der Triphenylmethan-*o*-carbonsäure durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid und darauffolgende Abspaltung von Methylalkohol mittels Schwefelsäure 9,9,10-Triphenyl-9,10-dihydro-anthracen dargestellt:




[1]) Simonis und Remmert, B. 48, 208 (1915).
[2]) Barnett, Cook und Nixon, Soc. 1927, 504.
[3]) Haller u. Guyot, C. r. 139, 9 (1914). — Barnett, Cook u. Nixon, Soc. 1927, 504.

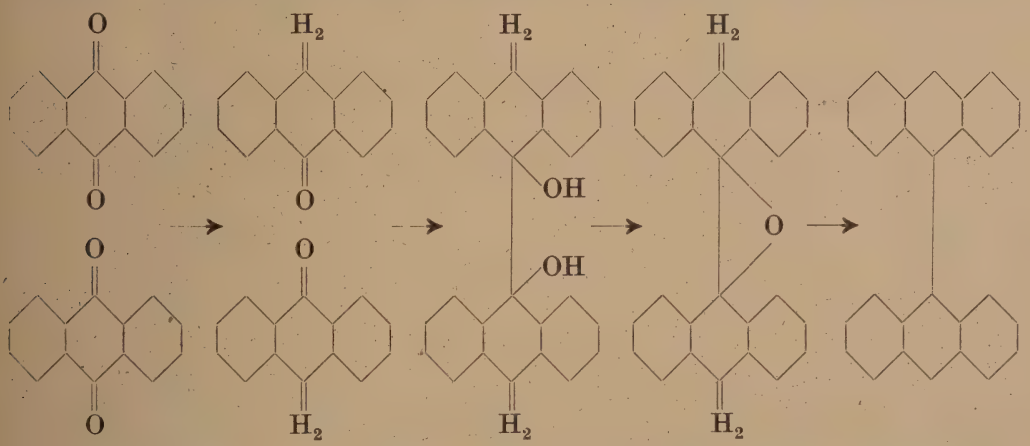
Aus der Benzofuranreihe geben die beiden isomeren Diphenyl-$\alpha,\alpha'$-benzo-$\beta,\beta'$-dihydro-$\alpha,\alpha'$-furane nach Guyot und Catel[1]) mit Schwefelsäure 9-Phenyl-anthracen, das Triphenylderivat Diphenyl-anthracen:




Über weitere Synthesen der beiden *ms*-Phenylderivate des Anthracens vgl. Guyot und Catel[2]).

Phenylreste in die *ms*-Stellungen mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion einzuführen, soll nach Linebarger[3]) nicht möglich sein.

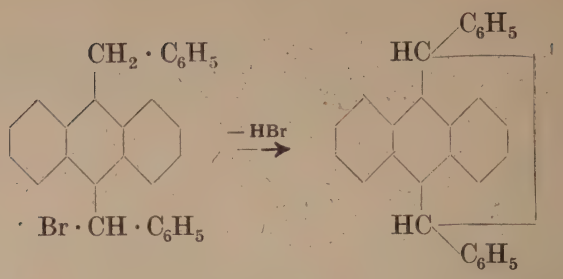
9-Anthranyl-anthracen (*Dianthranyl*) kann durch Reduktion von Anthrachinon, wahrscheinlich über folgende Zwischenstufen dargestellt werden:




Seine Darstellung und Eigenschaften sind im Zusammenhang mit seinen Derivaten auf S. 173, 174 behandelt.

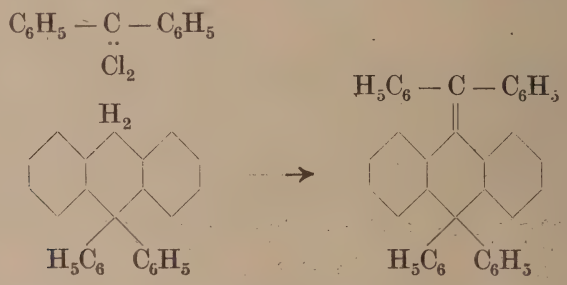
Eine anscheinend nicht zu verallgemeinernde Darstellungsweise von Anthracenkohlenwasserstoffen ist die Bildung von *Monobenzyl-* und *Dibenzyl-anthracen* durch längeres Kochen von Anthracen mit Benzylchlorid und Zink in Schwefelkohlenstoff[4]). Aus dem Monobromderivat des Dibenzyl-anthracens soll mit basischen Stoffen ein als Dibenzal-anthracen folgender Konstitution aufzufassendes Produkt (von gelber Farbe) entstehen:

[1]) Guyot und Catel, C. r. **140**, 1461 (1905).
[2]) Guyot und Catel, C. r. **140**, 1461 (1905).
[3]) Linebarger, Am. **14**, 602 (1892).
[4]) Lippmann und Pollak, M. **23**, 672 (1902). — Lippmann und Fritsch, M. **25**, 793 (1904).

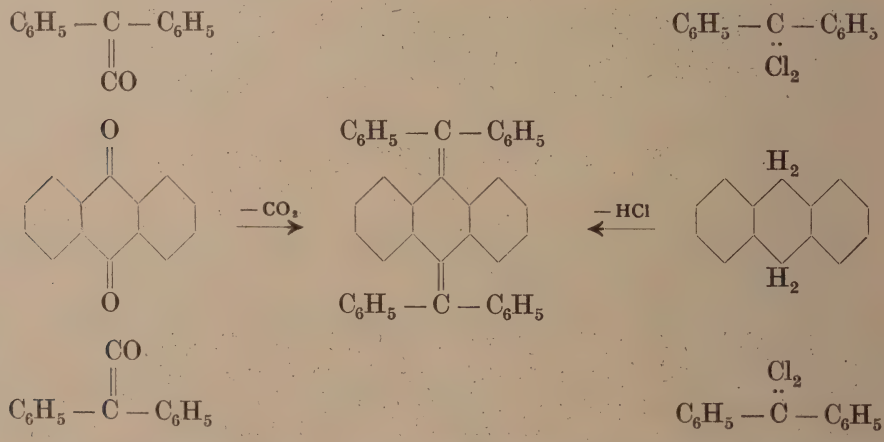



von dem ein 52° tiefer als das Monomere schmelzendes, farbloses Dimeres existieren soll! Diese Angaben bedürften sehr der Nachprüfung.

*9,9-Diphenyl-10,10-diphenylmethylen-9,10-dihydro-anthracen* ist aus 9,9-Diphenyl-10,10-dihydro-anthracen und Benzophenonchlorid erhältlich[1]), wie Anthrafuchson aus Anthron und Benzophenonchlorid (vgl. S. 151):




*9,9,10,10-Bis-(diphenyl-methylen)-9,10-dihydro-anthracen* oder Tetraphenyl-anthrachinon-dimethid erhielt Staudinger[2]) aus Anthrachinon mit Diphenylketen in sehr geringer Ausbeute. Padova[3]) konnte denselben Körper aus Dihydro-anthracen und Benzophenonchlorid, ebenfalls in geringer Ausbeute (18%) darstellen:




Beide Forscher finden, daß dem Körper die einfache Molekulargröße zukommt, daß er aber wider Erwarten völlig ungefärbt ist und auch ungefärbte Lösungen bildet. (Benzal-anthracen z. B. ist gefärbt.)

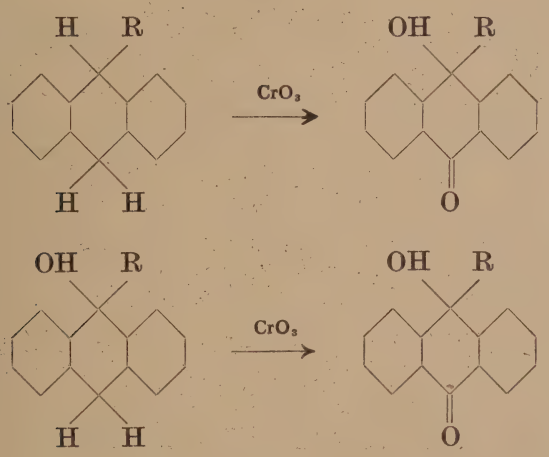
---

[1]) Barnett, Cook und Nixon, Soc. **1927**, 504.
[2]) Staudinger, B. **41**, 1362 (1908). [3]) Padova, C. r. **148**, 290 (1909).

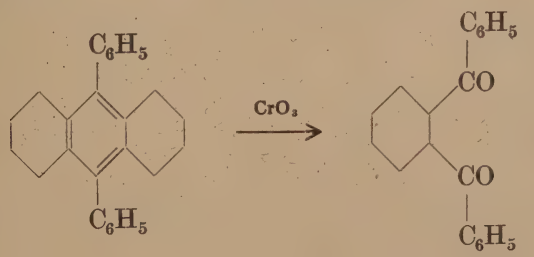
### Eigenschaften.

Die *ms*-Alkyl-anthracene sind feste, relativ sehr niedrig schmelzende Kohlenwasserstoffe (Einführung der Butylgruppe in das Anthracen in 9-Stellung erniedrigt dessen Schmelzpunkt um 167°!), die unter vermindertem Druck immer, teilweise auch unter normalem Druck, unzersetzt destilliert werden können. Die entsprechenden 9,10-Dihydride unterscheiden sich in ihren Schmelzpunkten nicht viel von den Alkyl-anthracenen, sind aber teilweise nur als Öle erhalten worden. Sie können fast alle nur im Vakuum unzersetzt destilliert werden. Die 9-Alkyl-anthracene bilden Pikrate, die Hydride nicht. Bedeutend höher schmelzen die 9,10-Dialkyl-(aryl)-anthracene; teilweise höher als Anthracen selbst. Eine Methylgruppe in 2-Stellung gleicht die durch zwei *ms*-ständige Phenylgruppen bewirkte Schmelzpunktserhöhung wieder aus. Pikrate von 9,10-Dialkyl-anthracenen sind nicht beschrieben worden. Sehr niedrig schmelzen wiederum die 9,9-Dialkyl-(aryl)-dihydro-anthracene.

Die 9-Alkyl-anthracene (auch 9-Phenyl-anthracen[1])) und ihre 9,10-Dihydride sowie die 9-Alkyl-dihydro-anthranole geben bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure die entsprechenden *C-Alkyl-oxanthrone*:




während unter kräftigeren Bedingungen *Anthrachinon* entsteht[2]). Aus 9,10-Diphenyl-anthracen bildet sich aber bei der Chromsäureoxydation kein Anthrachinon, sondern hauptsächlich *o-Dibenzoyl-benzol*[3]):




[1]) Bayer, A. **202**, 54 (1880). [2]) Liebermann, A. **212**, 67 (1882).
[3]) Simonis und Remmert, B. **48**, 208 (1915).

Tabelle 3. **Meso-alkyl- und aryl-anthracene.**

| | Schmp. | Sdp. | Fluor. | Schmp. d. Pikrates | Autor |
|---|---|---|---|---|---|
| 9-Methyl-anthracen | 79—80° | — | — | — | Krollpfeiffer u. Branscheid, B. **56**, 1617 |
| | 81,5° | $Kp_{12}$ 196—197° | — | 137° (Zers.) | Sieglitz u. Marx, B. **56**, 1619 |
| | | | | 138° | Barnett u. Matthews, B. **59**, 1436 |
| 9-Äthyl-anthracen | 60—61° | — | — | 120° | Liebermann, A. **212**, 109 |
| | 59° | $Kp_{11}$ 189—191° | blau | — | Sieglitz u. Marx, B. **56**, 1619 — Krollpfeiffer u. Branscheid, B. **56**, 1617 |
| 9-Propyl-anthracen | 69—70° | — | — | 113,5—114,5° (Zers.) | Sieglitz u. Marx, B. **56**, 1619 |
| 9-Isopropyl-anthracen | 76° | — | blau | — | Barnett u. Matthews, B. **59**, 1436 |
| 9-Butyl-anthracen | 49—50° | — | — | 82°[1]) | Sieglitz u. Marx, B. **56**, 1619 |
| 9-Isobutyl-anthracen | 57° | — | blau | — | Liebermann, A. **212**, 107 |
| 9-Isoamyl-anthracen | 59° | — | blaugrün | 115° | Liebermann, A. **212**, 104 |
| | 61° | — | blau | | Krollpfeiffer u. Branscheid, B. **56**, 1617 |
| 9-Benzyl-anthracen | 119° | — | blau | — | Bach, B. **23**, 1570 |
| | 133° | — | violett | — | Cook, Soc. **1926**, 2160 |
| 9-Phenyl-anthracen | 152—153° | — | blau | — | Baeyer, A. **202**, 61 |
| | — | 417° | — | — | Friedel u. Crafts, A. ch. [6] **1**, 495 |
| | 151—152° | — | — | — | Krollpfeiffer u. Branscheid, B. **56**, 1617 |
| | 152,8° | — | — | — | Linebarger, Am. **13**, 554 |
| 9-Anthranyl-anthracen (Dianthranyl) | 300° | — | — | — | Schulze, B. **18**, 3035. — Liebermann u. Gimbel, B. **20**, 1855 |
| | >360° | — | — | — | Barnett u. Matthews, Soc. **123**, 380 |

Tabelle 4. **Meso-alkyl- und aryl-9,10-dihydro-anthracene.**

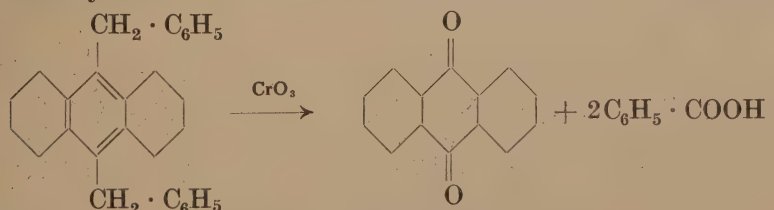
| | Schmp. | Sdp. | Autor |
|---|---|---|---|
| 9-Methyl-9,10-dihydro-anthracen | 61,5—62° | — | Sieglitz u. Marx, B. **56**, 1619 |
| 9-Äthyl-9,10-dihydro-anthracen | Öl | 320—323° (korr.) (Zers.) | Liebermann, A. **212**, 76 |
| 9-Propyl-9,10-dihydro-anthracen | Öl | $Kp_{11}$ 175—176° | Sieglitz u. Marx, B. **56**, 1619 |
| 9-Butyl-9,10-dihydro-anthracen | Öl | $Kp_{11}$ 191—192° | Sieglitz u. Marx, B. **56**, 1619 |
| 9-Isoamyl-9,10-dihydro-anthracen | Öl | ca. 360° (Zers.) | Liebermann, A. **212**, 79 |
| 9-Benzyl-9,10-dihydro-anthracen | 110—111° | $Kp_{570}$ 291—292° — | Bach, B. **23**, 2530 |
| 9-Phenyl-9,10-dihydro-anthracen | 120—120,5° | destill. unzers. | Baeyer, A. **202**, 63 |

[1]) Von der Zusammensetzung: 1 Butyl-anthracen + 2 Pikrinsäure.

Tabelle 5. Meso-dialkyl- und diaryl-anthracene.

| | Schmp. | Fluor. | Schmp. d. Pikrates | Autor |
|---|---|---|---|---|
| 9,10-Dimethyl-anthracen | 178—179° | — | 172—174° (Zers.) | Anschütz, A. **235**, 305 |
| | 181° | — | 175—176° | Barnett u. Matthews, B. 59, 1437 |
| 9,10-Diisoamyl-anthracen | 132—137° | — | — | Jüngermann, B. **38**, 2868 |
| 9,10-Dibenzyl-anthracen | 241° | blau | — | Lippmann u. Fritsch, M. **25**, 793 |
| 9,10-Dibenzal-anthracen (?) | schwankt zw. 234° u. 240° | blau | — | Lippmann u. Fritsch, M. **25**, 793 |
| 9,10-Dibenzhydryl-anthracen | > 360° | violett | — | Padova, C. r. **148**, 290 |
| 9,10-Diphenyl-anthracen | 240° | viol.-blau | — | Haller u. Guyot, C. r. **138**, 1253 |
| | 241—243° | — | — | Barnett u. Matthews, B. **59**, 1438 |
| 9,10-Di-p-tolyl-anthracen | 278—279° | — | — | Ingold u. Marshall, Soc. **1926**, 3080 |
| 9,10-Di-α-naphthyl-anthracen | — | violett | — | Guyot u. Staehling, Bl. [3] **33**, 1117 |
| 9-Methyl-10-phenyl-anthracen | 112° | — | — | Barnett u. Matthews, B. **59**, 1437 |
| 9-Äthyl-10-phenyl-anthracen | 110° | — | — | Barnett, Cook u. Wiltshire, Soc. **1927**, 1724 |
| 9-Propyl-10-phenyl-anthracen | 115—116° | — | — | Barnett, Cook u. Wiltshire, Soc. **1927**, 1724 |
| 9-Isopropyl-10-phenyl-anthracen | 166—167° | — | — | Barnett, Cook u. Wiltshire, Soc. **1927**, 1724 |
| 9-Butyl-10-phenyl-anthracen | 156° | — | — | Barnett, Cook u. Wiltshire, Soc. **1927**, 1724 |
| 9-Isoamyl-10-phenyl-anthracen | 203—204° | — | — | Barnett, Cook u. Wiltshire, Soc. **1927**, 1724 |
| 9-Benzyl-10-phenyl-anthracen | 155° | — | — | Barnett, Cook u. Wiltshire, Soc. **1927**, 1724 |
| 9-(α-Naphthyl)-10-phenyl-anthracen | 229° | violett | — | Guyot u. Staehling, Bl. [3] **33**, 1120 |
| | 244—245° | — | — | Barnett, Cook u. Wiltshire, Soc. **1927**, 1724 |
| 2-Methyl-9-phenyl-anthracen | 119° | grün-blau | — | Hemilian, B. **16**, 2367 |
| 2-Methyl-10-*p*-tolyl-anthracen | 191° | — | — | Limpricht, A. **299**, 291 |
| 2-Methyl-9,10-diphenyl-anthracen | 213° | blau-violett | — | Guyot u. Staehling, Bl. [3] **33**, 1111 |

9,10-Dibenzyl-anthracen liefert wiederum Anthrachinon und Benzoesäure[1]):



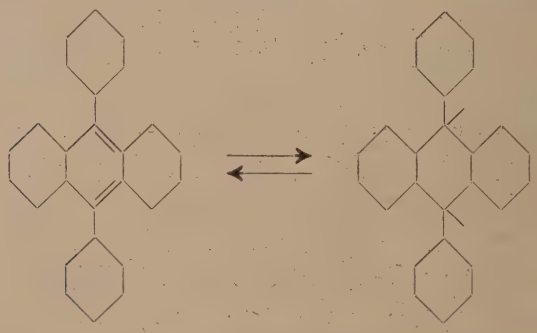

[1]) Lippmann und Pollak, M. **23**, 672 (1902).

Tabelle 6.

**Meso-dialkyl- und diaryl-9,10-dihydro-anthracene.**

| | Schmp. | Autor |
|---|---|---|
| 9,10-Diisoamyliden-9,10-dihydro-anthracen | 103—108° | Jüngermann, B. **38**, 2872 |
| 9,10-Diphenyl-9,10-dihydro-anthracen | kein best. Schmelzp. | Haller u. Guyot, C. r. **138**, 1253 |
| 9,9-Diphenyl-10,10-diphenylmethylen-9,10-dihydro-anthracen | 286° | Barnett, Cook u. Nixon, Soc. **1927**, 504 |
| 9,9,10,10-Bis-diphenylmethylen-9,10-dihydro-anthracen | 302—303° | Staudinger, B. **41**, 1362 |
| | 305° | Padova, C. r. **148**, 290 |
| 9-Phenyl-10-α-naphthyl-9,10-dihydro-anthracen | 225° | Guyot u. Staehling, Bl. [3] **33**, 1121 |
| 2-Methyl-9,10-diphenyl-9,10-dihydro-anthracen | 179° | Guyot u. Staehling, Bl. [3] **33**, 1112 |
| 9,9-Dimethyl-9,10-dihydro-anthracen | 56° | Hallgarten, B. **21**, 2508 |
| 9,9-Diäthyl-9,10-dihydro-anthracen | 48—50° | Goldmann, B. **21**, 1176 |
| 9,9-Dibenzyl-9,10-dihydro-anthracen | 115° | Hallgarten, B. **21**, 2509 |
| 9,9-Diphenyl-9,10-dihydro-anthracen | 195—196° | Liebermann u. Lindenbaum, B. **38**, 1803 |
| | 222—225° | Ingold u. Marshall, Soc. **1926**, 3080 |
| 9-Isoamyl-9-phenyl-9,10-dihydro-anthracen | 85° | Jüngermann, B. **38**, 2868 |
| 9,9-Diäthyl-10-phenyl-9,10-dihydro-anthracen | 135—136° | Kehrmann, Monnier u. Ramm, B. **56**, 169 |
| 9,9,10-Triphenyl-9,10-dihydro-anthracen | 230° | Barnett, Cook u. Nixon, Soc. **1927**, 504 |
| | 220° | Haller u. Guyot, C. r. **139**, 11 |

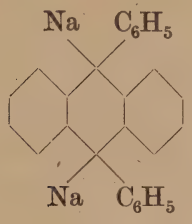
9,10-Diphenyl-anthracen zeigt eine gewisse Neigung zur *Radikalbildung*:



Es ist nämlich nur in festem Zustande farblos, bildet dagegen gefärbte Lösungen, deren Farbe mit der Temperatur zunimmt und beim Abkühlen zurückgeht [1]). Substituenten in den Benzolkernen in *p*-Stellung erhöhen die Dissoziationsfähigkeit in der Reihenfolge $CH_3O > CH_3 > Cl > H$.

[1]) Ingold und Marshall, Soc. **1926**, 3080.

Die Addition von Alkalimetall an Diphenyl-anthracen gelingt in flüssigem Ammoniak:




## *Bz*-Methylderivate des Anthracens.

### Darstellungsmethoden.

Die in den Seitenkernen methylierten Anthracene entstehen:

1. Nach Friedel-Crafts aus Benzolhomologen und einfachen Halogenparaffinen, z. B. Methylenchlorid unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid.
2. Durch *Wasserabspaltung* beim längeren Kochen von Homologen des Phenyl-*o*-tolyl-ketons.
3. *Pyrogen* aus Homologen des *o*-Benzyl-toluols.
4. *Reduktiv* aus den Anthrachinonhomologen (über deren Synthese vgl. unten) durch Zinkstaubdestillation oder besser mit Zinkstaub und Ammoniak.
5. *Reduktiv* aus den Homologen der *o*-Benzoyl-benzoesäure durch Zinkstaubdestillation.
6. Nach einigen *speziellen Methoden*, z. B. nach Limpricht. durch Erhitzen von Xylylchlorid mit Wasser oder nach Dewar und Jones aus Benzolhomologen und Nickeltetracarbonyl mit Aluminiumchlorid.

Vgl. zu diesen 6 Punkten auch das Schema 2 auf S. 36 u. 37.

Zu 1: Solche Synthesen sind in großer Zahl mit Methylenchlorid, Chloroform, Tetrabrom-äthan, Äthylidenchlorid, auch mit $\alpha$-chlorierten Benzolhomologen ausgeführt worden. Die Methode gibt aber Produkte, deren Konstitution erst auf Umwegen ermittelt werden muß, weil einerseits die Benzolhomologen verschiedene Reaktionsmöglichkeiten zulassen, anderseits selbst bei eindeutiger Reaktionsmöglichkeit die umlagernde Wirkung des Aluminiumchlorids in nicht vorauszusehender Weise in Aktion treten kann. So hoffte z. B. Lavaux[1]) aus Di-*p*-tolyl-methan und Methylenchlorid mit Aluminiumchlorid das reine 2,7-Dimethyl-anthracen zu erhalten, fand aber ein *Gemisch zweier Dimethylanthracene* vor, das er bei fast allen mit Aluminiumchlorid durchgeführten Synthesen von Dimethyl-anthracenen nachweisen konnte.

Zu 2: Man hat hier, wo man von Ketonen bekannter Konstitution ausgeht, und zwar oft hohe Temperaturen, aber keine umlagernden Reagentien in Anwendung kommen, meist sofort Einblick in die Konstitution der entstehenden Produkte. Leider ist die Methode nicht allgemein anwendbar. Man muß von Fall zu Fall empirisch das Verhalten der Ketone prüfen, weil man bisher keine Regelmäßig-

[1]) Lavaux, C. r. **152**, 1400 (1911).

keit in ihrem Verhalten beim Erhitzen feststellen konnte. Die einen spalten recht glatt Wasser ab, die andern so gut wie gar nicht[1]).

Zu 3: Bei den zahlreichen pyrogenen Kondensationen natürlich vorkommender Stoffgemische zu aromatischen Systemen ist in manchen Fällen nicht nur Anthracen, sondern auch *2-Methyl-anthracen* aufgefunden worden. Es sind auch Synthesen von Methyl-anthracenen auf pyrogenem Wege ausgeführt worden, die von wohldefinierten Stoffen wie Di-*p*-tolyl-methan oder Benzyl-mesitylen ihren Ausgangspunkt nahmen. Immerhin ist die Methode selten angewandt worden; die Gefahr der Abspaltung oder Wanderung von Methylgruppen ist ja auch bei der hohen Temperatur ziemlich groß.

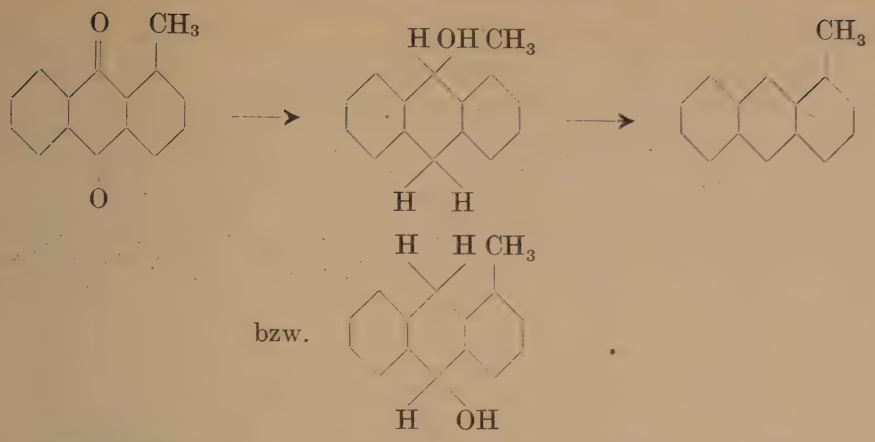
Zu 4: Die Zinkstaubdestillation hat, abgesehen von den oft geringen Ausbeuten, den Nachteil, daß bei der hohen Temperatur leicht Methyle abgespalten werden und so teilweise auch Anthracen enthaltende Gemische entstehen, die zu den unangenehmsten Irrtümern Veranlassung geben können. So glaubte Birukoff[2]) durch Zinkstaubdestillation des 1-Methyl-4-oxy-anthrachinons *1-Methyl-anthracen* erhalten zu haben; O. Fischer und Sapper[3]) konnten jedoch nachweisen, daß Birukoff ein in der Hauptsache aus Anthracen bestehendes Gemisch in Händen gehabt hatte.

Ganz einwandfrei ist dagegen die Reduktion nach v. Perger mit Zinkstaub und Ammoniak, die in der Anthracenchemie in vielen Fällen schon die besten Dienste geleistet hat, wenn es sich darum handelte, die *ms*-Ringcarbonyle zum *ms*-Anthracenring zu reduzieren. Es ist freilich zu berücksichtigen, daß manche Dihydro-anthranole (die ja die Zwischenprodukte bei dieser Reduktion darstellen, vgl. auch S. 168) nicht ganz leicht Wasser abspalten, um in die entsprechenden Methylanthracene überzugehen. Dieser Umstand mag es gewesen sein, der Elbs[4]) unreine Anthracenhomologe in die Hände spielte und ihn zur Aufstellung einer neuen Körperklasse, der *Anthracylene* veranlaßte, die anstelle der Anthracenhomologen bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak entstehen sollten:

Erst in neuestes Zeit[5]) konnte gezeigt werden, daß diese Anthracylene nicht existieren, daß vielmehr in allen Fällen die Methyl- und Dimethyl-anthrachinone bei der Reduktion nach von Perger Anthracenhomologe geben:

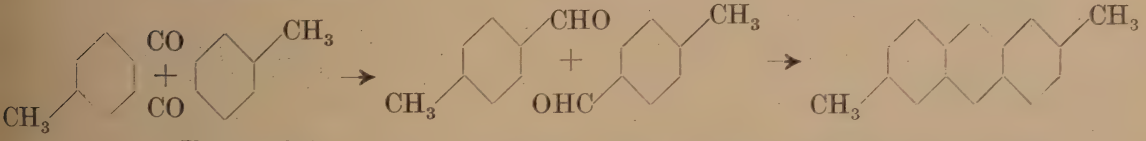
---

[1]) Elbs, J. pr. [2] **33**, 180 (1886). — Claus und Elbs, B. **18**, 1797 (1885).
[2]) Birukoff, B. **20**, 2070 (1887).
[3]) O. Fischer und Sapper, J. pr. [2] **83**, 201 (1911).
[4]) Elbs und Günther, B. **20**, 1364 (1887). — Elbs, J. pr. [2] **42**, 1 (1890).
[5]) v. Braun und Bayer, B. **59**, 914 (1926).




Zu 5: Diese seltener angewandte Methode vereinigt Ringschluß und Reduktion in einer Operation, besitzt aber natürlich die oben angeführten Nachteile der Zinkstaubdestillation.

Zu 6: Es herrscht hier die gleiche Unklarheit in bezug auf Konstitutionsfragen wie bei den Produkten, die aus der Friedel-Craftsschen Reaktion hervorgegangen sind. Die Limprichtsche Synthese besitzt hautpsächlich historisches Interesse als erste Synthese des Anthracens und seiner Homologen. Die Reaktion von Dewar und Jones ist noch nicht völlig klargestellt. Die Autoren nehmen die Aldehyde als Zwischenprodukte an, haben aber selbst nachgewiesen, daß die fertigen Aldehyde, mit Aluminiumchlorid behandelt, keine Anthracenderivate liefern




Ihr Produkt scheint im übrigen eine recht unreine Mischung zu sein.

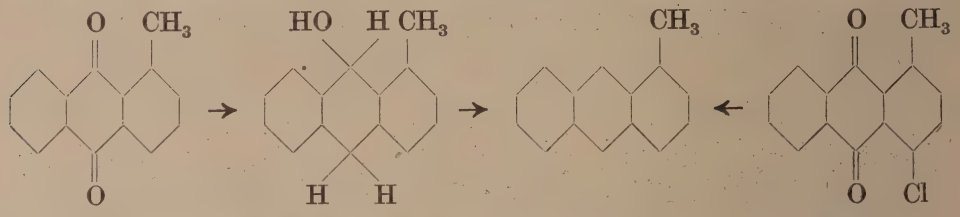
## Besonderes.

### *Monomethyl-anthracene.*

1-Methyl-anthracen. Birukoff[1]) versuchte als erster, diese Verbindung durch Zinkstaubdestillation aus 1-Methyl-4-oxy-anthrachinon darzustellen, wobei er einen bei 200° schmelzenden Körper erhielt, der bei der Oxydation ein Chinon vom Schmelzpunkt 166—167° gab. Als O. Fischer und Sapper[2]) den Kohlenwasserstoff nach der Birukoffschen Methode darstellen wollten, erhielten sie gleichfalls eine in der Gegend von 200° schmelzende Verbindung, die sie aber als hauptsächlich aus Anthracen bestehend erkannten; ein wenig von dem gesuchten Methylderivat entdeckten sie freilich in der Mutterlauge des Anthracens. Eine bessere Darstellungsweise fanden sie nun in der Zinkstaubdestillation von 1-Methyl-4-chlor-anthrachinon, bei der die Methylgruppe nicht, wie im Falle des Methyl-oxy-anthrachinons abgespalten wird, bei der vielmehr das reine 1-Methyl-anthracen vom Schmelzpunkt 85—86° entsteht.

[1]) Birukoff, B. **20**, 2070 (1887).
[2]) O. Fischer und Sapper, J. pr. [2] **83**, 201 (1911).

v. Braun und Bayer[1]) konnten später den Körper auch nach der bewährten v. Pergerschen Methode aus 1-Methyl-anthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak darstellen, indem sie so gleichzeitig das von Elbs herrührende Vorurteil beseitigten, daß α-Methyl-anthrachinone auf diese Weise nicht zu den Methyl-anthracenen zu reduzieren seien. Sie fanden das intermediär entstehende 1-Methyl-9,10-dihydro-anthranol zwar als einen sehr beständigen Körper, bleibt er doch noch bei 100° so gut wie unverändert, doch konnten sie ihn bei der Destillation glatt in das gesuchte Methyl-anthracen überführen:




Im 1-Methyl-anthracen erscheint der Schmelzpunkt im Vergleich mit dem des β-Derivates (207°) auffallend niedrig. Fast alle Methyl- und Dimethyl-anthracene, die eine Methylgruppe in α-Stellung besitzen, scheinen einen unter 100° liegenden Schmelzpunkt zu besitzen (vgl. Tabelle 7 auf S. 82). Ähnliche Verhältnisse treffen wir auch in der Naphthalinreihe an: Naphthalin schmilzt bei 79°, 2-Methyl-naphthalin bei 32,5°, 1-Methyl-naphthalin bei −20°.

Im Sonnenlicht geht 1-Methyl-anthracen mit größter Leichtigkeit in das Dimere über, das durch Schmelzen wieder depolymerisiert wird[2]) (vgl. S. 133, 134).

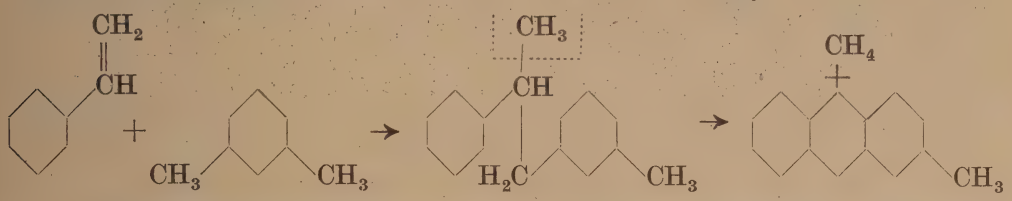
Mit 2,7-Dinitro-anthrachinon entstehen orangerote Krystalle einer Molekülverbindung vom Schmp. 259°[3]).

2-Methyl-anthracen. Dieser ungleich wichtigere Kohlenwasserstoff kommt nicht nur in freiem Zustande im Steinkohlenteer[4]) (als besonders für die Alizarinfabrikation unerwünschter Begleiter des Anthracens) sowie im Tieftemperaturteer[5]) und im Terpentinölteer[6]) vor, sondern kann auch aus vielen Naturprodukten durch Zinkstaubdestillation gewonnen werden. So erhielten ihn beispielsweise Liebermann und Seidler[7]) aus *Chrysarobin*, Liebermann und O. Fischer[8]) aus *Chrysophansäure*, Liebermann sowie Oesterle und Tisza[9]) aus *Frangula-Emodin*, Ciamician[10]) aus *Abietinsäure* oder *Kolophonium*. Die Zinkstaubdestillation von β-methylierten Oxy-anthrachinonen, wie sie durch die Phthalsäureanhydrid-Methode zugänglich sind, liefert unter Eliminierung der Hydroxylgruppen gleichfalls 2-Methyl-anthracen.

[1]) v. Braun und Bayer, B. **59**, 914 (1926).
[2]) O. Fischer und Ziegler, J. pr. [2] **86**, 289 (1912).
[3]) Börnstein, Schliewiensky und Szczesny-Heyl, B. **59**, 2812 (1926).
[4]) Japp und Schultz, B. **10**, 1049 (1877). — Börnstein, B. **39**, 1239 (1906). — Wachendorff und Zincke, B. **10**, 1481 (1877).
[5]) Morgan und Pratt, Nature **118**, 805 (1926); C. **1927**, I, 1253.
[6]) Schultz, B. **10**, 117 (1877).
[7]) Liebermann und Seidler, A. **212**, 34 (1882); B. **11**, 1603 (1878). — Jowett und Pother, Soc. **81**, 1581 (1902).
[8]) Liebermann und O. Fischer, B. **8**, 1103 (1875). — Liebermann, A. **183**, 169 (1876).
[9]) Liebermann, A. **183**, 160, 163 (1876). — Jowett und Pother, Soc. **81**, 1581 (1902). — Oesterle und Tisza, Archiv der Pharmacie **246**, 432 (1908).
[10]) Ciamician, B. **11**, 269 (1878).

Nietzki[1]) erhielt die Verbindung so, um nur zwei Beispiele anzuführen, aus *2-Methyl-chinizarin*, v. Niementowski[2]) aus *6-Methyl-hystazarin*.

*Pyrogen* konnte sie erhalten werden aus Di-*p*-tolyl-methan[3]) und aus $\alpha,\alpha$-Di-*p*-tolyl-äthan[4]). Kraemer und Spilker[5]) kondensierten m-Xylol mit Styrol zu $\beta$-Phenyl-$\alpha$-tolyl-propan, das beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr unter Abspaltung von Methan und Wasserstoff 2-Methylanthracen liefert:

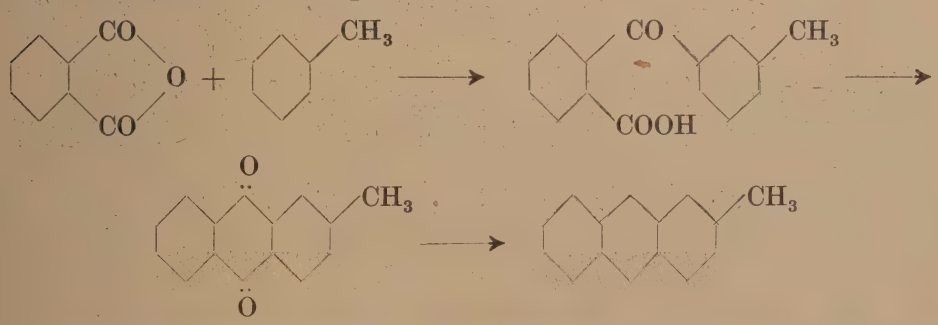


In kleiner Menge entsteht es auch neben drei verschiedenen Dimethylanthracenen bei der Kondensation von Toluol mit Methylenchlorid, Chloroform oder Tetrabromäthan durch Aluminiumchlorid[6]).

Verhältnismäßig glatt entsteht der Kohlenwasserstoff nach der von Elbs[7]) des öfteren angewandten Methode des mehrtägigen Siedens von Homologen des Phenyl-*o*-tolyl-ketons, in diesem Falle des Phenyl-(2,5-dimethyl-phenyl)-ketons.

Gresly[8]) stellte ihn aus der aus Phthalsäureanhydrid und Toluol erhältlichen 4′-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) durch Erhitzen mit Zinkstaub dar.

Am bequemsten kann er aber wohl aus *2-Methyl-anthrachinon*, das aus Phthalsäureanhydrid und Toluol leicht zugänglich ist, nach v. Pergers Verfahren mit Zinkstaub und Ammoniak gewonnen werden[9]); er entsteht aus dem Chinon auch durch Zinkstaubdestillation[10]) und durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor[11]).



2-Methyl-anthracen wird nämlich unter Bedingungen, unter denen Anthracen Dihydro-anthracen liefert, nicht zum Dihydrid reduziert und kann

[1]) Nietzki, B. **10**, 2013 (1877). [2]) Niementowski, B. **33**, 1633 (1900).
[3]) Weiler, B. **7**, 1185 (1874).
[4]) O. Fischer, B. **7**, 1195 (1874); J. pr. [2] **79**, 557 (1909).
[5]) Kraemer und Spilker, B. **23**, 3171 (1890). — Kraemer, Spilker und Eberhardt, B. **23**, 3272 (1890).
[6]) Lavaux, C. r. **139**, 976 (1904); **140**, 44 (1905); **141**, 204 (1905); A. ch. [8] **20**, 445, 455, 465 (1910).
[7]) Elbs und Larsen, B. **17**, 2848 (1884); J. pr. [2], **35**, 474 (1887).
[8]) Gresly, A. **234**, 238 (1886). [9]) Börnstein, B. **15**, 1821 (1882).
[10]) Limpricht und Wiegand, A. **311**, 181 (1900). [11]) Scholl, M. **39**, 237 (1918).

dementsprechend mit Jodwasserstoff und Phosphor aus dem Chinon dargestellt werden.

Im Sonnenlicht bildet 2-Methyl-anthracen gleich dem 1-Methyl-anthracen und dem Anthracen ein Dimeres[1]) (vgl. S. 134).

Bei der Oxydation in siedendem Eisessig mit überschüssiger Chromsäure entsteht Anthrachinon-2-carbonsäure; oxydiert man aber mit berechneten Mengen oder mit Salpetersäure in alkoholischer Lösung, so wird 2-Methyl-anthrachinon erhalten[2]).

Es gibt mit 2,7-Dinitro-anthrachinon violettgrüne Nadeln und flache Prismen (Schmp. 219°) einer Doppelverbindung[3]).

*Dimethyl-anthracene.*

Leider noch recht mangelhaft in bezug auf Strukturfragen sind unsere Kenntnisse von den Dimethyl-anthracenen. Von den 4 theoretisch möglichen homonuklearen sind zwar 3 mit ziemlicher Sicherheit bekannt, doch ist von den heteronuklearen (von denen 6 denkbar sind) nur die Struktur eines einzigen Produktes hinlänglich klargestellt, während sie bei den übrigen sich teils nur vermuten läßt, teils völlig im Unklaren liegt.

Die Friedel-Craftssche Reaktion ist in weitestem Maße zur Synthese von (heteronuklearen) Dimethyl-anthracenen herangezogen worden, und es hatte sich gezeigt, daß in den allermeisten Fällen Produkte erhalten worden waren, die in ihren Schmelzpunkten ziemlich übereinstimmten (sie lagen um 225°), ja daß auch die zugehörigen Chinone ziemlich nahe beieinander liegende Schmelzpunkte (um 160°) aufwiesen. In folgender Übersicht sind diese Reaktionen zusammengestellt:

| Autor | Ausgangsmaterial | Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes | Schmelzpunkt des Chinons |
|---|---|---|---|
| Friedel und Crafts[4]) | Toluol + Methylenchlorid ($AlCl_3$) | 231—232° | 160° |
| Elbs und Wittich[5]) | Toluol + Chloroform ($AlCl_3$) | 215—216° | 161—162° |
| Anschütz[6]) | Toluol + Tetrabromäthan ($AlCl_3$) | 225° | 156° |
| Anschütz und Immendorff[7]) | Toluol ($AlCl_3$) | 225° | 156° |
| Friedel und Crafts[8]) | Toluol + Benzylchlorid ($AlCl_3$) | 225—227° | 165° |
| Friedel und Crafts[9]) | m-Xylylchlorid ($AlCl_3$) | 225—227° | 165° |
| Wachendorff und Zincke[10]) | Steinkohlenteer (Anilinöl) | 224—225° | 155° |

Es war nun von großem Wert, daß Lavaux[11]) der Nachweis gelang, daß alle hier aufgeführten, als einheitlich angesehenen Dimethyl-anthracene

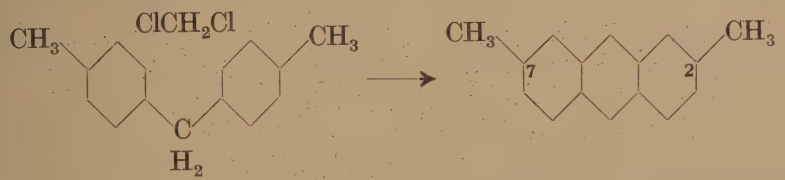
[1]) Orndorff und Megraw, Am. **22**, 152 (1899).
[2]) O. Fischer, B. **7**, 1196 (1874); B. **8**, 675 (1875); J. pr. [2] **79**, 560 (1909).
[3]) Börnstein, Schliewiensky und Szczesny-Heyl, B. **59**, 2812 (1926).
[4]) Friedel und Crafts, A. ch. [6] **1**, 482 (1884); **11**, 266 (1887); Bl. [2] **41**, 323 (1884).
[5]) Elbs und Wittich, B. **18**, 348 (1885). — Schwarz, B. **14**, 1528 (1881).
[6]) Anschütz, A. **235**, 172 (1886).
[7]) Anschütz und Immendorff, B. **17**, 2817 (1884).
[8]) Friedel und Crafts, Bl. [2] **37**, 530 (1882); **41**, 326 (1884); A. ch. [6] **1**, 481 (1884). [9]) Friedel und Crafts, Bl. [2] **41**, 326 (1884).
[10]) Wachendorff und Zincke, B. **10**, 1481 (1877).
[11]) Lavaux, C. r. **139**, 976 (1904); **140**, 44 (1905); **141**, 204 (1905); **146**, 135 (1908); **152**, 1400 (1911); A. ch. [8] **20**, 436 (1910). — Lavaux und Lombard, Bl. [4] **7**, 539 (1910).

eutektische Gemische aus zwei Dimethyl-anthracenen sind, die er A und B nannte, und deren Schmelzpunkte bei 240° (A) und 244,5° (B) liegen, während die zugehörigen Chinone bei 169° bzw. 236,5° schmelzen. Mischt man etwa gleiche Teile der Kohlenwasserstoffe, so weist das Gemisch einen Schmelzpunkt von ca. 225° auf, und der Glaube der verschiedenen Forscher, daß ihr Produkt ein einheitlicher Körper sei, erklärt sich daraus, daß es gar nicht so leicht ist, die beiden Verbindungen zu trennen, weil bei Krystallisationen fast immer das Eutektikum auskrystallisiert. Die völlige Trennung gelang Lavaux nur über die Chinone. Gelegentlich kann sich freilich der Schmelzpunkt gewisser Fraktionen etwas erheben — so erklärt es sich, daß Friedel und Crafts den Schmelzpunkt 232° finden — und andererseits kann eine Beimischung anderer Stoffe, z. B. von 2-Methyl-anthracen, welches Lavaux in den Mutterlaugen von der Reinigung der beiden fand, den Schmelzpunkt des Eutektikums erniedrigen, wie denn Elbs und Witt ein Dimethyl-anthracen vom Schmelzpunkt 215—216° beschreiben, dessen Chinon aber doch in Übereinstimmung mit den Angaben der übrigen Autoren bei 161—162° schmilzt. Lavaux fand übrigens noch ein drittes Isomeres, „C" genannt, in sehr geringen Mengen als Begleiter der beiden anderen auf, aber nur in dem Produkt aus Toluol und Methylenchlorid, nicht in dem aus Toluol und Tetrabromäthan.

Bei einigen anderen Synthesen entsteht nicht das Gemisch der zwei bzw. drei Isomeren, sondern nur der Kohlenwasserstoff B; es sind dies die folgenden:

| Autor | Ausgangsmaterial | Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes | Schmelzpunkt des Chinons |
|---|---|---|---|
| Anschütz[1]) | Toluol + Äthylidenchlorid ($AlCl_3$) | 243—244° | 236° |
| Seer und Stanka[2]) | 2,4,3′-Trimethyl-benzophenon | 243° | 235—236° |

Weitere, von Lavaux[3]) ausgeführte Reaktionen, bei denen das Gemisch entsteht, sind die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Xylylchlorid + Toluol und auf Di-*p*-tolyl-methan + Methylenchlorid. Diese letzte Synthese beansprucht besonderes Interesse, weil sie eigentl ch nur die Entstehung eines einzigen Dimethyl-anthracens, nämlich der 2,7-Verbindung vorhersehen läßt:

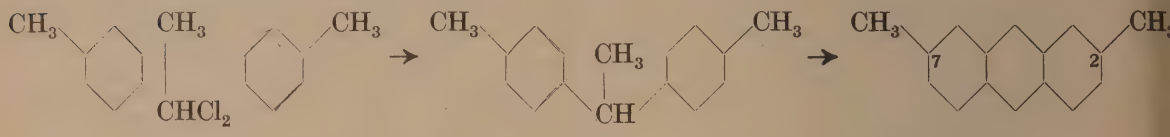



In diesem Fall zeigt sich also einwandfrei, daß Aluminiumchlorid *umlagernde Wirkungen* bei diesen Synthesen hervorbringen kann.

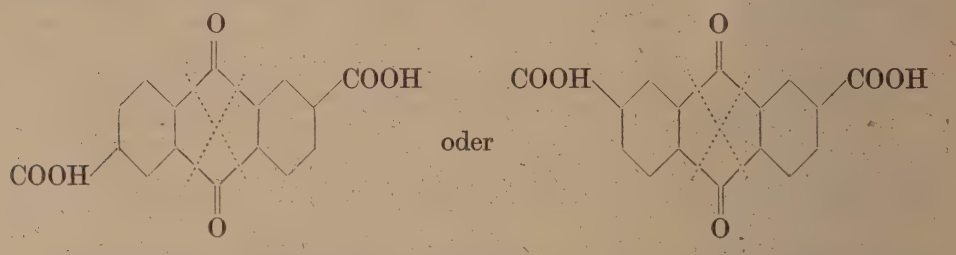
Lavaux[4]) hat sich ferner eingehend mit der Frage nach der Struktur der drei Dimethyl-anthracene A, B und C beschäftigt und zum Zwecke ihrer Aufklärung eine Reihe von Versuchen unternommen, aus denen im Verein

[1]) Anschütz, A. **235**, 319 (1886). — Anschütz und Romig, B. **18**, 662 (1885).
[2]) Seer, M. **32**, 157 (1911). [3]) Lavaux, C. r. **152**, 1400 (1911).
[4]) Lavaux, C. r. **141**, 354 (1905); C. r. **143**, 687 (1906).

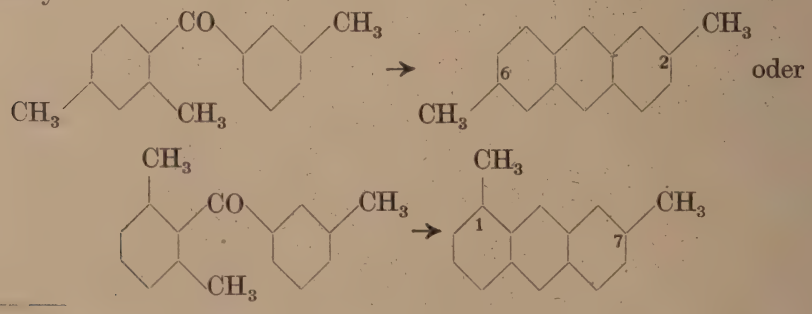
mit anderen, von Seer gefundenen Tatsachen nunmehr die Struktur wenigstens des einen der drei Isomeren erschlossen werden kann. Zunächst ist festzustellen, daß der Kohlenwasserstoff „B" identisch zu sein scheint mit einem Kohlenwasserstoff, den Anschütz[1]) aus Toluol und Äthylidenchlorid erhielt. Lavaux konnte aber zeigen, daß die Bildung des Anthracenderivates bei dieser Reaktion über ein Ditolyl-äthan führt, das durch Zurückführung auf Di-*p*-methyl-benzophenon als Di-*p*-derivat aufzufassen ist. Damit bleibt nur die Struktur eines 2,7-Derivates für das Dimethylanthracen übrig:




Dieses Ergebnis scheint aber nicht das endgültige zu sein, es widerspricht dem aus folgenden Tatsachen zu erschließenden: „B" liefert bei der Oxydation das Dimethylchinon, die Methyl-chinon-carbonsäure und die Chinon-dicarbonsäure. Die Monocarbonsäure läßt sich zu einer Methyl-anthracen-carbonsäure reduzieren, aus der durch $CO_2$-Abspaltung 2-Methyl-anthracen hervorgeht. Ferner: die Chinon-dicarbonsäure gibt bei der Kalischmelze *m*- und *p*-Phthalsäure, keine *o*-Phthalsäure. Dieses Resultat ist nur zu vereinbaren mit der Annahme eines 2,6- oder 2,7-Dimethyl-anthracens:



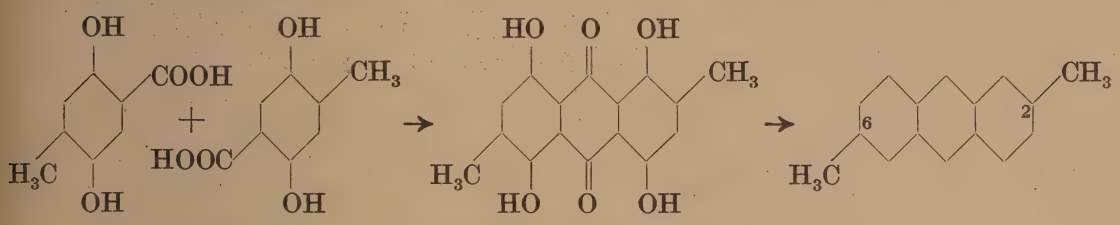

Nun erhielt Seer[2]) einen Kohlenwasserstoff, der mit größter Wahrscheinlichkeit identisch mit Lavaux' „B" ist. Seer stellte zunächst aus *m*-Xylol und *m*-Methyl-benzoylchlorid das Tolyl-xylyl-keton dar, welches bei längerem Sieden das Anthracenderivat liefert. Da ein Keton, das durch Wasserabspaltung in ein Anthracenderivat übergeht, eine Methylgruppe in *o*-Stellung besitzen muß, bleiben zwei Möglichkeiten für die Struktur des Ketons und damit des Dimethyl-anthracens, nämlich 2,6- oder 1,7-Stellung der Methyle:




[1]) Anschütz, A. **235**, 319 (1886). [2]) Seer, M. **32**, 143 (1911).

Da nun Lavaux die Alternative 2,6- oder 2,7-Stellung fand, ergibt sich nach Seer der endgültige Schluß, daß Lavaux' Kohlenwasserstoff „B" vom Schmelzpunkt 244,5° das *2,6-Dimethyl-anthracen* ist.

Eine weitere Bestätigung erfährt dieser Schluß durch die Tatsache, daß Flumiani[1]) ein mit dem Seerschen Kohlenwasserstoff und Chinon identisches Dimethyl-anthracen und -anthrachinon erhielt, dessen Konstitution: „2,6" aus seiner Synthese einwandfrei hervorgeht. Flumiani kondensierte nämlich 2,5-Dioxy-4-methyl-benzoesäure zum Chinon und unterwarf letzteres der Zinkstaubdestillation:




Welche Struktur der von Dewar und Jones[2]) aus Toluol und Nickeltetracarbonyl unter Einwirkung von Aluminiumchlorid erhaltene Kohlenwasserstoff besitzt, muß dahingestellt bleiben. Jedenfalls hat sich Lavaux zu Unrecht durch die Angabe der Autoren, daß es ein 2,6-Dimethyl-anthracen wäre, mit dazu bewegen lassen, den Kohlenwasserstoff „B" eher für 2,7-Dimethyl-anthracen zu halten. Das Beispiel zeigt aufs deutlichste, wie schwierig es schon bei einem Dimethyl-anthracen ist, seine Struktur einwandfrei festzustellen.

Bei der Untersuchung des Körpers „A" zeigte sich, daß man durch Oxydation eine Methyl-chinon-carbonsäure und eine Chinon-dicarbonsäure erhält, von denen die erste schließlich in 2-Methyl-anthracen übergeführt werden kann. Die letztere gibt bei der Alkalischmelze ein Gemisch der drei Phthalsäuren, woraus hervorgeht, daß entweder die 1,6- oder 1,7-Dicarbonsäure vorliegt. Lavaux[3]) gibt der ersten Annahme den Vorzug.

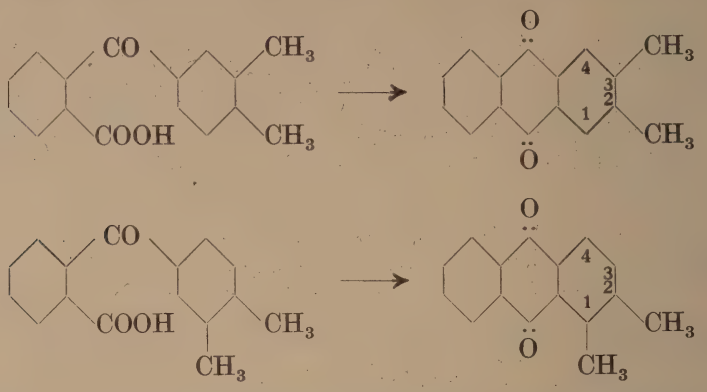
Der Kohlenwasserstoff „C" ist von den drei Isomeren am wenigsten untersucht worden. Lavaux[4]) vermutet in ihm ein 1,8-Dimethyl-anthracen, ohne Stützen für diese Vermutung geben zu können.

Die sonst noch beschriebenen heteronuklearen Dimethyl-anthracene können hier übergangen werden, weil ihre Struktur völlig im Dunkeln liegt; wahrscheinlich bestehen sie sämtlich aus Gemischen[5]).

Nicht viel klarer liegen die Verhältnisse bei den homonuklearen Derivaten, wenn man auch hier drei Verbindungen mit Sicherheit kennt. Sie wurden sämtlich durch Reduktion aus den entsprechenden Dimethyl-anthrachinonen mit Zink und Ammoniak gewonnen. 2,3-Dimethyl-anthracen erhielten Elbs und Eurich[6]) aus dem Chinon, das nach der Phthalsäureanhydrid-Methode dargestellt worden war. Daß die intermediär entstehende Dimethyl-benzoyl-benzoesäure ein 3,4-Derivat war, ist von F. Meyer[7])

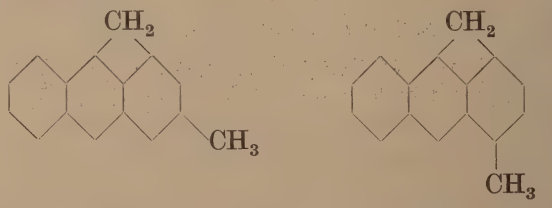
[1]) Flumiani, M. **45**, 43 (1924).
[2]) Dewar und Jones, Soc. **85**, 212 (1904). — Vgl. Seer, M. **32**, 149 (1911).
[3]) Lavaux, C. r. **143**, 687 (1906). [4]) Lavaux, C. r. **143**, 687 (1906).
[5]) Dewar und Jones, Soc. **85**, 212 (1904). — van Dorp, A. **169**, 207 (1873).
[6]) Elbs und Eurich, J. pr. [2] **41**, 5 (1890).
[7]) F. Meyer, B. **15**, 636 (1882).

durch Kalischmelze dargetan worden, wobei er nämlich neben Benzoesäure 2,3-Dimethylbenzoesäure erhielt; die 3,4-Dimethyl-benzoyl-benzoesäure kann aber beim Ringschluß sowohl 1,2-, als auch 2,3-Dimethyl-anthrachinon geben:



Da aber nun die Chinon-dicarbonsäure, die durch Oxydation aus dem Chinon hervorgeht, verschieden ist von der Dicarbonsäure, die sich aus 1,2-Benzanthrachinon gewinnen läßt[1]), die also sicher die 1,2-Dicarbonsäure ist, so ist erwiesen, daß der Kohlenwasserstoff von Elbs und Eurich *2,3-Dimethyl-anthracen* ist. Neuerdings hat Fairbourne[2]) gezeigt, daß, obwohl sicher nur eine Dimethyl-benzoyl-benzoesäure bei der Phthalsäuresynthese entsteht, doch tatsächlich 1,2- und 2,3-Dimethyl-anthrachinon aus ihr gebildet werden. Das 2,3-Dimethyl-anthracen von Elbs und Eurich wird, wie alle aus dem vermeintlich einheitlichen 2,3-Dimethyl-anthrachinon hergestellten Derivate, unrein gewesen sein.

*1,3-* und *1,4-Dimethyl-anthracen* sind erst in letzter Zeit von v. Braun und Bayer[3]) aus den Chinonen durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak erhalten worden. Elbs[4]) hatte sie freilich wohl auch schon in Händen, wenn auch nicht in ganz reiner Form, glaubte aber nicht die Dimethyl-anthracene erhalten zu haben, sondern statt deren wasserstoffärmere Verbindungen, die er *Anthracylene* nannte:



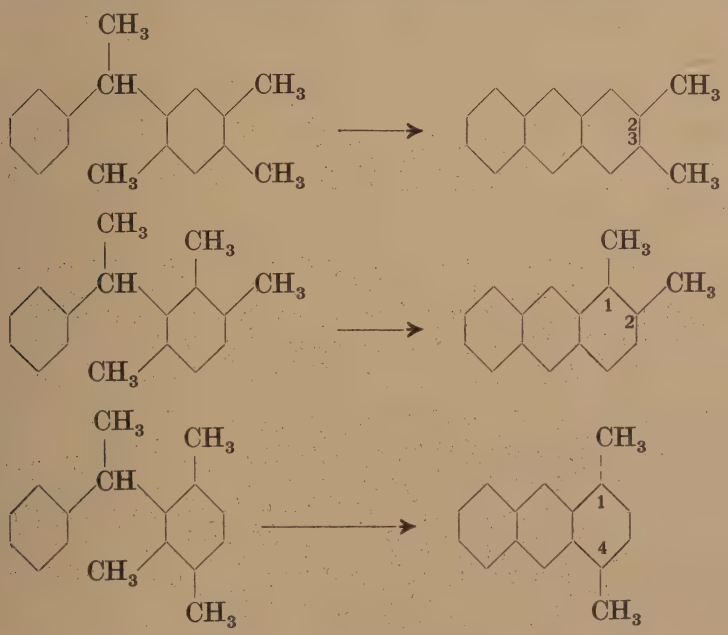
Die Struktur der Chinone, aus denen die beiden Dimethyl-anthracene gewonnen wurden, steht außer Frage. Gresly[5]) wie auch Heller[6]) kondensierten *p*-Xylol mit Phthalsäureanhydrid, wobei nur 1,4-Dimethyl-anthrachinon entstehen kann; und 1,3-Dimethyl-anthrachinon wurde von Gresly[7]) aus *m*-Xylol und Phthalsäureanhydrid in ebenfalls eindeutiger Reaktion dargestellt.

[1]) Scholl und Schwinger, B. **44**, 2992 (1911).
[2]) Fairbourne, Soc. **119**, 1573 (1921).
[3]) v. Braun und Bayer, B. **59**, 914 (1926).
[4]) Elbs, J. pr. [2] **41**, 15, 19 (1890). [5]) Gresly, A. **234**, 240 (1886).
[6]) Heller, B. **43**, 2892 (1910). [7]) Gresly, A. **234**, 240 (1886).

Es bleiben noch eine Reihe weiterer Dimethyl-anthracene, deren Struktur zum mindesten zweifelhaft ist. In dem Körper vom Schmelzpunkt 71°, den Louise[1]) beim Durchleiten von Benzyl-mesitylen durch ein glühendes Rohr als Hauptprodukt erhielt, möchten wir mit Louise ein (unreines) 1,3-Dimethyl-anthracen vermuten, wofür auch der Schmelzpunkt des Chinons spricht, das Louise sowohl durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes als auch durch Wasserabspaltung aus Benzoyl-mesitylensäure von gleichem Schmelzpunkt erhielt. Bei Verwendung reinen Benzyl-mesitylens läßt sich ja auch, wenn Methylwanderung außer Betracht gelassen wird, nur die Entstehung von 1,3-Dimethyl-anthracen voraussehen:

Gleichwohl beschreibt Louise als Nebenprodukt ein hochschmelzendes Isomeres, über das man keine Vermutungen aussprechen kann.

Der Kohlenwasserstoff, den Kraemer, Spilker und Eberhardt[2]) pyrogen aus α-Phenyl-α-pseudocumyl-äthan erhielten, könnte nach seinem Schmelzpunkt sehr wohl 2,3-Dimethyl-anthracen sein, obwohl bei dieser Reaktion auch 1,2- und 1,4-Dimethyl-anthracen entstehen könnten.



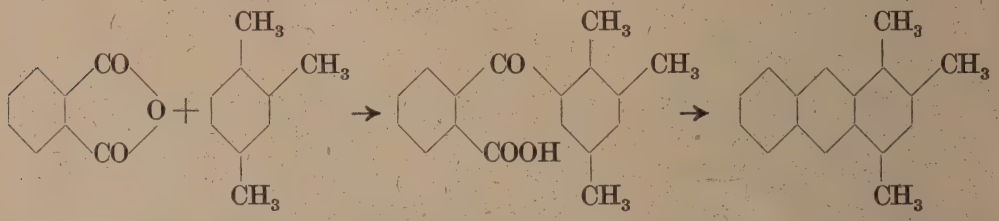
Was die übrigen Dimethyl-anthracene betrifft, so können über ihre Konstitution kaum Vermutungen ausgesprochen werden. Besonders widerspruchsvoll sind die Angaben über 1,3-Dimethyl-anthracen, das Gresly[3])

[1]) Louise, A. ch. [6] **6**, 187 (1885); Bl. [2] **44**, 177 (1885).
[2]) Kraemer, Spilker und Eberhardt, B. **23**, 3273 (1890).
[3]) Gresly, A. **234**, 240 (1886).

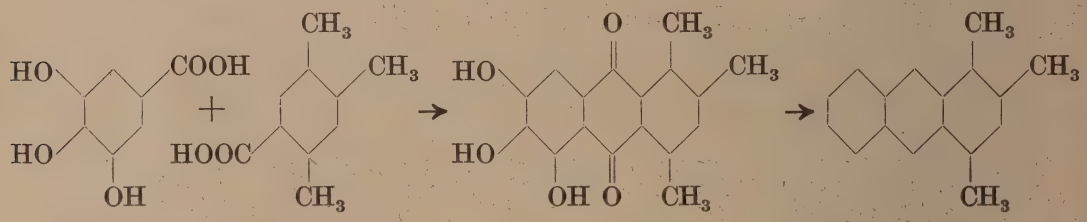
durch Zinkstaubdestillation aus Xyloyl-benzoesäure als einen Körper vom Schmelzpunkt 202—203° erhalten haben will, während Birukoff[1]) aus 1,3-Dimethyl-6,7,8-trioxy-anthrachinon durch Zinkstaubdestillation eine Verbindung vom Schmelzpunkt 220—226° erhielt, die er gleichfalls als 1,3-Dimethyl-anthracen ansieht. Auch die Angaben über den Schmelzpunkt des Chinons gehen weit auseinander.

*Trimethyl-anthracene.*

Von ihnen kennt man mit ziemlicher Sicherheit die *1,2,4-Trimethyl-verbindung*. Sie wurde von Gresly[2]) und von Elbs[3]) durch Glühen der aus Pseudocumol und Phthalsäureanhydrid erhältlichen Trimethylbenzoyl-benzoesäure mit Zinkstaub dargestellt:




Wohl dasselbe Produkt erhielt Wende[4]) bei der Zinkstaubdestillation von Trimethyl-anthragallol, das durch Kondensation von Durylsäure mit Gallussäure gewonnen worden war:



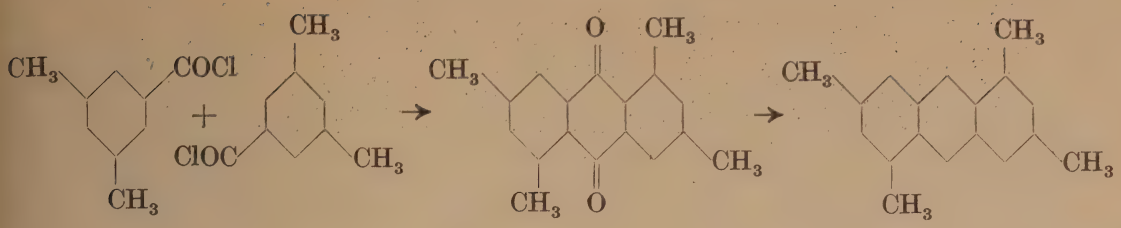

*1,3,6-* und *1,4,7-Trimethyl-anthracen* stellte Elbs[5]) durch längeres Sieden von 2,4,2′,4′- bzw. 2,5,2′,5′-Tetramethyl-benzophenon dar.

*Tetramethyl-anthracene.*

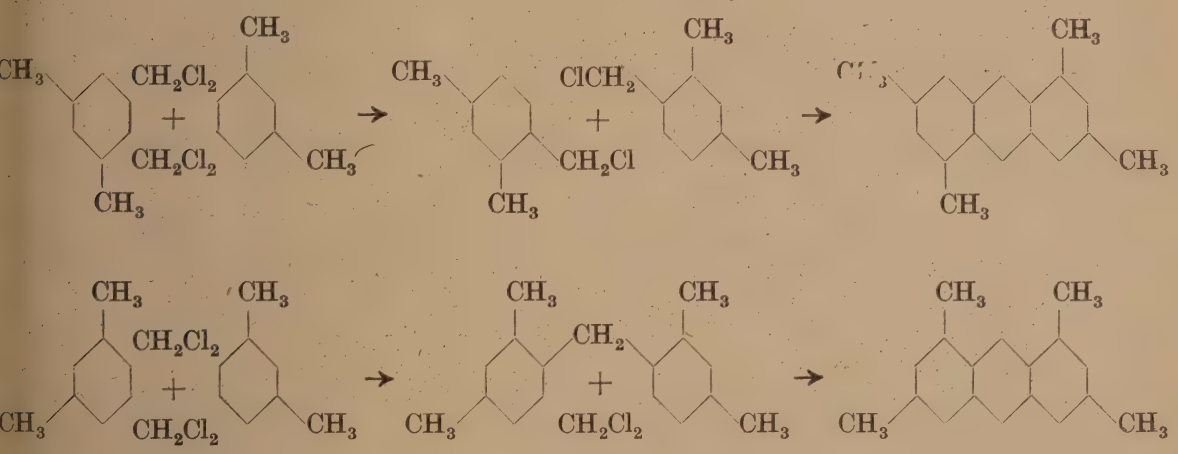
Man kennt 2 Tetramethyl-anthracene, deren Konstitution fast sicher steht. *1,3,5,7-Tetramethyl-anthracen* wurde zuerst von Friedel und Crafts[6]) aus *m*-Xylol und Methylenchlorid durch Aluminiumchlorid, späterhin von Seer[7]), durch Zinkstaubdestillation aus dem aus Mesitylensäurechlorid mit Aluminiumchlorid erhältlichen Chinon dargestellt. Während letztere Reaktion nur die Bildung eines 1,3,5,7-Derivates zuläßt:

---

[1]) Birukoff, B. **20**, 870 (1887).
[2]) Gresly, A. **234**, 239 (1886).
[3]) Elbs, J. pr. [2] **41**, 121 (1890).
[4]) Wende, B. **20**, 868 (1887).
[5]) Elbs, J. pr. [2] **35**, 482 (1887); **41**, 142 (1890). — Elbs und Olberg, B. **19**, 408 (1886).
[6]) Friedel und Crafts, A. ch. [6] **11**, 268 (1887).
[7]) Seer, M. **33**, 33 (1912).



ist bei ersterer Reaktion auch die Bildung des isomeren 1,3,6,8-Derivates denkbar. In der Tat konnte Seer bei der Wiederholung des Friedel-Craftsschen Versuches kleine Mengen eines anderen Kohlenwasserstoffes finden, der als das erwähnte Isomere anzusehen ist und auch tatsächlich denselben Schmelzpunkt besitzt wie ein anderes Tetramethyl-anthracen, das Anschütz sowie Dewar und Jones erhielten. Nach Seer kann man sich die Entstehung der beiden Isomeren aus *m*-Xylol und Methylenchlorid folgendermaßen vorstellen:



*1,3,6,8-Tetramethyl-anthracen* stellte zuerst Anschütz[1]) aus *m*-Xylol und Tetrabromäthan unter Mithilfe von Aluminiumchlorid dar. Wohl dieselbe Verbindung erhielten Dewar und Jones[2]) aus *m*-Xylol, Nickeltetracarbonyl und Aluminiumchlorid. Sie halten ihren Kohlenwasserstoff für die 1,3,5,7-Verbindung, doch sind ihre Gründe dafür nicht stichhaltig.

### *Hexamethyl-anthracene.*

Ein Hexamethylderivat wurde von Friedel und Crafts[3]) aus Pseudocumol und Methylenchlorid mit Aluminiumchlorid erhalten; es muß, wenn Umlagerungen außer Betracht gelassen werden, entweder die 1,2,4,5,6,8- oder die 1,2,4,5,7,8-Verbindung sein.

---

[1]) Anschütz, A. **235**, 174 (1886).
[2]) Dewar und Jones, Soc. **85**, 217 (1904).
[3]) Friedel und Crafts, A. ch. [6] **11**, 272 (1887).

## Tabelle 7. Bz-Methyl-anthracene.

| | Schmelzpunkt d. Kohlenwasserstoffes | d. Pikrates | d. Chinons | d. Chinoncarbonsäure | Autor |
|---|---|---|---|---|---|
| 1-Methyl-anthracen | 85—86° | 113—115° | 170—171° | — | O. Fischer u. Sapper, J. pr. [2] **83**, 201 |
| | 86° | — | — | — | v. Braun u. Bayer, B. **59**, 914 |
| 2-Methyl-anthracen | 203° (207° korr.) | unbestimmt | — | 283—284° | O. Fischer, J. pr. [2] **79**, 558 |
| | 202° (207° korr.) | — | — | — | Krämer, Spilker u. Eberhardt, B. **23**, 3272 |
| | 203° | — | — | — | Börnstein, B. **15**, 1821 |
| | 203—204° | 93° | — | — | Gresly, A. **234**, 238 |
| | 204,5° | — | — | — | Lavaux, A. ch. [8] **20**, 445 |
| | 206—207° | — | — | — | Scholl, M. **32**, 237 |
| | 207° | — | 175—176° | 290—292° | Limpricht u. Wiegand, A. **311**, 181 |
| homonuklear 1,3-Dimethyl-anthracen | 83° | 136° | — | — | v. Braun u. Bayer, B. **59**, 914 |
| | 85° | 135° | — | — | Elbs, J. pr. [2] **41**, 15 |
| | 71° (?) | — | 157—158° | — | Louise, A. ch. [6] **6**, 186 |
| 1,4-Dimethyl-anthracen | 74° | 138—140° | 140° | — | v. Braun u. Bayer, B. **59**, 914 |
| | 63° | 129° | — | — | Elbs, J. pr. [2] **41**, 28 |
| 2,3-Dimethyl-anthracen | 246° | — | 183° | — | Elbs u. Eurich, J. pr. [2] **41**, 5 |
| | 238° | — | — | — | Kraemer, Spilker u. Eberhardt, B. **23**, 3273 |
| heteronuklear 1,6 od. 1,7-Dimethyl-anthracen | 240° | — | 169° | — | Lavaux, C. r. **139**, 976 |
| 2,6-Dimethyl-anthracen | 244,5° | — | 236,5° | — | Lavaux, C. r. **139**, 976 |
| | 243° | — | 235—236° | — | Seer, M. **32**, 157 |
| | 243—244° | — | 236° | — | Anschütz, A. **235**, 319 |
| | 242—243° | — | 239° | — | Flumiani, M. **45**, 43 |
| 1,8(?)-Dimethyl-anthracen | 86° | — | 130° | — | Lavaux, C. r. **139**, 976 |
| xx-Dimethyl-anthracen | 218—219° | — | 170° | — | Louise, A. ch. [6] **6**, 187 |
| xx-Dimethyl-anthracen | 202—203° | — | 180° | — | Gresly, A. **234**, 2 |
| xx-Dimethyl-anthracen | 220—226° | — | 112° | — | Birukoff, B. **20**, 870 |
| 1,2,4-Trimethyl-anthracen | 243° | — | 161° | — | Gresly, A. **234**, 239 |
| | 244° | — | 162° | — | Elbs, J. pr. [2] **41**, 1 |
| | 236° | — | 157—160° | — | Wende, B. **20**, 868 |
| 1,3,6-Trimethyl-anthracen | 222° | — | 190° | — | Elbs, J. pr. [2] **41**, 142 |
| 1,4,6-Trimethyl-anthracen | 227° | — | 184° | — | Elbs, J. pr. [2] **35**, 482 |
| 1,3,5,7-Tetramethyl-anthracen | 162—163° | — | 206° | — | Friedel u. Crafts, A. ch. [6] **11**, 268 |
| | 163—164° | 189—190° | 235° | >300° | Seer, M. **33**, 33 |
| 1,3,6,8-Tetramethyl-anthracen | 280° | — | 228—230° | — | Dewar u. Jones, Soc. **85**, 218 |
| | 280° | — | 300° | — | Anschütz, A. **235**, 174 |
| | 281—283° | — | — | — | Seer, M. **33**, 33 |
| 1,2,4,5,6,8- od. 1,2,4,5,7,8 Hexamethylanthracen | ca. 220° | ca. 203° | — | — | Friedel u. Crafts, A. ch. [6] **11**, 273 |

### 3. Halogen-anthracene und Anthracen-halogenide.

#### a) Darstellung.

*Chlorverbindungen.*

Anthracen läßt sich chlorieren

1. durch Einwirkung gasförmigen Chlors,
2. durch Einwirkung von Chlor in organischer Lösung, mit oder ohne Chlorüberträger, wie z. B. Jod,
3. duch $SbCl_5$, $S_2Cl_2$, $SO_2Cl_2$, $(NH_4)_2PbCl_6$.

Zwischenprodukte auf dem Wege zu den Substitutionsverbindungen sind Additionsprodukte, die häufig gefaßt werden können, weil sie relativ recht beständige Körper sind.

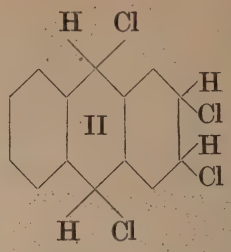
Bei längerer *Einwirkung gasförmigen Chlors auf Anthracen* bei Zimmertemperatur entsteht 9,10-Dichlor-anthracen, bei dem die Chlorierung unter diesen Bedingungen stehen bleibt[1]). In kürzerer Zeit erhält man die Verbindung, wenn man bei 100° arbeitet. Bei noch höherer Temperatur entstehen schwer zu entwirrende Gemische von Additions- und Substitutionsprodukten[2]).

Das Ergebnis der *Chlorierung gelösten Anthracens* hängt sehr von der Wahl des Lösungsmittels ab[3]). In äußerst feiner *wäßriger Suspension* wird Anthracen, sofern man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, nicht chloriert, sondern glatt zu Oxanthron oxydiert, bei längerer Einwirkung auch zu Anthrachinon. Läßt man aber Chlor bei höherer Temperatur einwirken, so entsteht wiederum 9,10-Dichlor-anthracen. Ganz dieselben Ergebnisse liefert eine Chlorierung in *verdünnter Essigsäure* und in *Alkoholen*, in letzteren nur mit dem Unterschied, daß statt des Oxanthrons die Alkoxanthrone entstehen, und man in höherer Konzentration arbeiten muß, um Dichlor-anthracen zu erhalten.

Anders liegen die Verhältnisse bei Verwendung der nun folgenden Lösungsmittel. In *Äther* oder *Schwefelkohlenstoff*[4]) entsteht bei guter Kühlung das sehr unbeständige einfachste Anlagerungsprodukt des Chlors an Anthracen, das Anthracen-dichlorid-(9,10), das aber schon bei Zimmertemperatur Chlorwasserstoff verliert und in 9-Chlor-anthracen übergeht. In *Eisessig* entsteht neben Anthrachinon 9,10-Dichlor-anthracen-tetrachlorid-(1,2,3,4); in *Chloroform* soll nach Schwarzer[5]) 9,10-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9,10), in *Benzol* nach Hammerschlag[6]) Dichlor-anthracen-tetrachlorid entstehen, doch finden K. H. Meyer und Zahn[7]), daß sich in beiden Lösungsmitteln Gemische beider Stoffe bilden, und die Höchster Farbwerke[8]) geben an, daß Schwarzers Dichlorid ein Gemisch zweier Isomeren, nämlich des 9,10-Dichlorids (I) (Anthrachinon-tetrachlorids) mit dem 2,3-Dichlorid (II) ist:

---

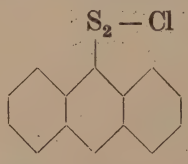
[1]) Graebe und Liebermann, A. Spl. **7**, 274 (1870). — K. H. Meyer und Zahn, A. **396**, 166 (1913).
[2]) K. H. Meyer und Zahn, A. **396**, 166 (1913).
[3]) K. H. Meyer und Zahn, A. **396**, 166 (1913).
[4]) Perkin, Ch. N. **34**, 145 (1876); Bl. [2] **27**, 464 (1877).
[5]) Schwarzer, B. **10**, 376 (1877).
[6]) Hammerschlag, B. **19**, 1106 (1886).
[7]) K. H. Meyer und Zahn, A. **396**, 166 (1913).
[8]) Höchst. D.R.P. 283106 (1912); Frdl. **12**, 399.




Tiefe Temperaturen sowie Anwendung von *Chloroform* oder *Tetrachloräthan* begünstigen die Bildung von I, während höhere Temperaturen, *Benzol* und gewisse Chlorüberträger wie $PCl_5$ vorzugsweise II entstehen lassen. In warmem Chloroform oder kaltem Benzol bilden sich Gemische.

Dieselben beiden Produkte scheint auch Radulescu[1]) erhalten zu haben, als er auf Anthrachinon 2 Mole *Phosphorpentachlorid* und *Phosphoroxychlorid* bei 140—145° wirken ließ. Nebenher war aus dem 2,3-Dichlorid schon viel 2,9,10-Trichlor-anthracen entstanden. Ein größerer Überschuß an Phosphorpentachlorid erzeugte bei höherer Temperatur neben demselben Trichlor-anthracen Dichlor-anthracen-tetrachlorid in zwei stereoisomeren Formen. Noch höhere Additionsprodukte von Chlor an 9,10-Dichlor-anthracen kann man erhalten, wenn man letzteres in *Tetrachlorkohlenstoff* unter Zusatz von etwas Jod chloriert[2]).

Arbeitet man mit *Antimonpentachlorid* als Chlorüberträger im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur, so soll man nach Diehl[3]) je nach der angewandten Temperatur Hexa-, Hepta- und Oktachlor-anthracen erhalten können, doch ist es leicht möglich, daß in diesen Produkten Gemische höher chlorierter Anthracene vorliegen. Eine Perchlorierung des Anthracens läßt sich anscheinend nicht erreichen; bei sehr energischer Einwirkung von Antimonpentachlorid findet man nämlich nur Kohle, Tetrachlorkohlenstoff und Hexachlorbenzol vor. Aus *Schwefelchlorür* und in Benzin suspendiertem Anthracen entsteht, wenn man nur so lange erwärmt, bis eben alles Anthracen in Lösung gegangen ist, Anthracen-9-dithiochlorid[4]):



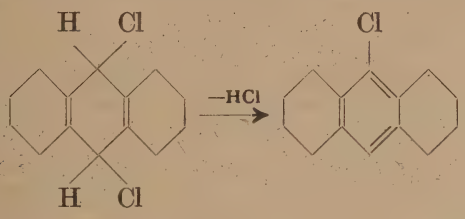

Setzt man aber die Reaktion bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung fort, so erhält man angeblich neben starker Schwefelabscheidung 9,10-Dichlor-anthracen. Letzteres entsteht auch mit Leichtigkeit aus Anthracen und *Sulfurylchlorid*[5]). Bei 100° und in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels, z. B. Nitrobenzol, wirkt Sulfurylchlorid weiter chlorierend und liefert 2,9,10-Trichlor-anthracen[6]). Seyewetz und Biot[7])

[1]) Radulescu, Bulet. 17, 29 (1908); C. 1908, II, 1032.
[2]) Höchst, D.R.P. 284790 (1913); Frdl. 12, 402.
[3]) Diehl, B. 11, 173 (1878).
[4]) Lippmann und Pollak, B. 34, 2767 (1901).
[5]) Höchst, D.R.P. 289133 (1914); Frdl. 12, 403. — Barnett, Cook und Grainger, Soc. 121, 2059 (1922).
[6]) Höchst, D.R.P. 292356 (1914); Frdl. 13, 381.
[7]) Seyewetz und Biot, C. r. 135, 1122 (1902).

haben Anthracen mit *Ammoniumchlorid-Bleitetrachlorid* bei 200° chloriert und dabei ein (einheitliches?) Tetrachlor-anthracen unbekannter Konstitution erhalten. Erwähnt sei noch, daß auch 9-Nitro-anthracen durch Einwirkung von *Phosphorpentachlorid* bei 180° in 9,10-Dichlor-anthracen-tetrachlorid-(1,2,3,4) übergeführt werden kann[1]). Aus Anthrachinon und Phosphorpentachlorid entsteht ein Gemisch verschiedener Chlorderivate des Anthracens[2]).

Auch durch *Phosgen* kann Anthracen bis zum Dichloranthracen chloriert werden (vgl. S. 122).

Die durch bloße Substitution hervorgegangenen Chlorderivate des Anthracens erhält man direkt fast nur bei denjenigen Operationen, die bei höherer Temperatur vorgenommen werden, meistens stellt man sie erst durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus den Additionsprodukten her. Diese Abspaltung kann durch *Erhitzen* der Chloride für sich oder mit *alkoholischer Kalilauge* bewirkt werden, sie nimmt aber bisweilen bei diesen zwei Methoden einen verschiedenen Verlauf. Aus dem sehr unbeständigen Anthracen-dichlorid-(9,10) entsteht fast momentan 9-Chlor-anthracen[3]):




während 9,10-Dichlor-anthracen ja direkt zugänglich ist[4]). 2,9,10-Trichlor-anthracen kann durch trockenes Erhitzen aus den beiden isomeren Dichlor-anthracen-dichloriden erhalten werden, welche die Höchster Farbwerke beschreiben[5]). Aus den 9,10-Dichloriden von *Bz*-Chlor-anthracenen entstehen Di- und Trichlor-anthracene durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge[6]). Einige Trichlor-anthracene bilden sich übrigens direkt bei der Chlorierung von *Bz*-Chlor-anthracenen; die entsprechenden Additionsverbindungen sind wenigstens so unbeständig, daß sie sich der Beobachtung entziehen[7]). Das Hexachlorid und das Oktachlorid des 9,10-Dichlor-anthracens, welche die Höchster Farbwerke darstellten, können in Penta- bzw. Hexachlor-anthracen übergeführt werden[8]). Während man sich im kleinen der *alkoholischen* Kalilauge bedient, fanden die Farbwerke, daß die Chloride sehr wohl auch mit *wäßrigen Alkalien* in Reaktion zu bringen sind, wenn man sie nur durch Zusatz von etwas Benzylsulfanilsäure benetzbar macht.

Ein anderer Weg zur Gewinnung chlorierter Anthracene ist die *Zinkstaubreduktion der entsprechenden Anthrachinone*, bei der jedoch in einigen Fällen[9]) teilweise Eliminierung von Chloratomen beobachtet wurde. Meist

---

[1]) Liebermann und Lindemann, B. **13**, 1588 (1880).
[2]) Graebe und Liebermann, A. **160**, 125 (1871).
[3]) Perkin, Ch. N. **34**, 145 (1876); Bl. [2] **27**, 464 (1877).
[4]) Graebe und Liebermann, A. Spl. **7**, 274 (1870). — K. H. Meyer und Zahn, A. **396**, 166 (1913). [5]) Höchst, D.R.P. 283106 (1912); Frdl. **12**, 399.
[6]) Liebermann und Beudet, B. **47**, 1011 (1914).
[7]) Liebermann und Beudet, B. **47**, 1011 (1914).
[8]) Höchst, D.R.P. 282818 (1913); Frdl. **12**, 401.
[9]) Kircher, A. **238**, 346 (1887). — Vgl. Ullmann und Billig, A. **381**, 12 (1911).

bilden sich dabei auch kleine Mengen der Anthrone, die aber durch Auskochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge leicht zu entfernen sind[1]). Schilling[2]) hat nach dieser Methode eine ganze Reihe ein-, zwei- und dreifach chlorierter Anthracene gewonnen. Diese nur in den Seitenkernen chlorierten Anthracene, unter denen sich auch die einfachen Verbindungen 1-Chlor-, 2-Chlor-anthracen, 1,5-Dichlor-, 1,8-Dichlor-anthracen befinden, sind nur auf diesem Wege zugänglich, da ja bei direkter Chlorierung die *ms*-Kohlenstoffatome zuerst angegriffen werden. Unter Umständen kann man durch Reduktion gechlorter Benzoyl-benzoesäuren bei hoher Temperatur direkt zu Chlorderivaten des Anthracens gelangen[3]).

*Bromverbindungen.*

Bromderivate des Anthracens sind aus verschiedenen Gründen in viel geringerer Zahl bekannt als die Chlorverbindungen.

Man hat Anthracen bisher nur in Gegenwart von *Schwefelkohlenstoff* direkt bromiert. Graebe und Liebermann[4]) haben dabei auch bei Anwendung nur eines Mols Broms auf 1 Mol Anthracen immer nur Dibrom-anthracen, natürlich in entsprechend geringerer Menge erhalten, niemals aber das Monobromderivat. Perkin[5]), der bei Temperaturen zwischen $0^0$ und $2^0$ arbeitete, erhielt das ziemlich unbeständige 9,10-Dibromid, das unter Abspaltung von Bromwasserstoff leicht in 9-Brom-anthracen übergeht.

Vom 9,10-Dibrom-anthracen ausgehend, hat man noch einige weitere Additions- und Substitutionsverbindungen dargestellt. Der Einwirkung von *Bromdämpfen* ausgesetzt, gibt Dibrom-anthracen ein Tetrabromid, in konzentriert *chloroformischer* Lösung mit Brom behandelt ein isomeres des ersten[6]). Beide Dibrom-anthracen-tetrabromide geben identische Di-, Tri- und Tetrabrom-anthracene als Reduktions- oder Zersetzungsprodukte, so daß die beiden als Stereo-isomere zu betrachten sind. Sie unterscheiden sich physikalisch durch verschiedenen Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit, chemisch durch graduell verschiedene Reaktionsfähigkeit, am schärfsten aber photochemisch: die $\alpha$-Verbindung geht, in Benzollösung belichtet, rasch in Dibrom-anthracen über, die $\beta$-Verbindung bleibt dabei unverändert. Wegen ihrer größeren Dissoziationstendenz kann die $\alpha$-Verbindung vielleicht als die *cis*-Form angesehen werden. Auch 9,10-Dichlor-anthracen gibt zwei isomere Tetrabromide, dagegen konnte bisher nur ein Dichlor-anthracen-tetrachlorid aufgefunden werden[7]). Tetrabrom-anthracen addiert nach Hammerschlag[8]) ebenfalls 4 Atome Brom.

Beim Erhitzen von Dibrom-anthracen mit *Brom in Gegenwart von Jod* sollen ein Hexa- und bei energischer Einwirkung auch ein Heptabrom-anthracen entstehen, deren Einheitlichkeit aber wie die der höher chlorierten Anthra-

---

[1]) Liebermann und Beudet, B. **47**, 1011 (1914).

[2]) Schilling, B. **46**, 1066 (1913). — Atack und Clough, E. P. 169732 (1922); C. **1922**, IV, 377. [3]) Kircher, A. **238**, 346 (1887).

[4]) Graebe und Liebermann, A. Spl. **7**, 274 (1870); B. **1**, 186 (1868).

[5]) Perkin, Ch. N. **34**, 145 (1876); Bl. [2] **27**, 464 (1877). — Barnett und Cook, Soc. **125**, 1084 (1924).

[6]) Anderson, A. **122**, 303 (1862). — Graebe und Liebermann, A. Spl. **7**, 274 (1870). — K. H. Meyer und Zahn, A. **396**, 166 (1913).

[7]) K. H. Meyer und Zahn, A. **396**, 166 (1913).

[8]) Hammerschlag, B. **10**, 1212 (1877).

## Tabelle 8.
## Chlor-anthracene.

| Stellung der Chloratome | Schmelzpunkt | Darstellung[1]) | Autor |
|---|---|---|---|
| 1 | 81—82° | 3 mit Zn + $NH_3$ | Schilling, B. **46**, 1066 |
| 2 | 217° | 3 mit Zn + $NH_3$ | Atack u. Clough, E. P. 169732, **22** |
| | 215° | 3 mit Zn + $NH_3$ | Schilling, B. **46**, 1066 |
| 9 | 103° | 2 spontan | Perkin, Ch. N. **34**, 145 |
| 1,4 | 180° | 3 mit Zn + $NH_3$ | Barnett, Matthews u. Wiltshire, Rec. **45**, 558 |
| 1,5 | 185° | 3 mit Zn + $NH_3$ | Schilling, B. **46**, 1066 |
| 1,8 | 156° | 3 mit Zn + $NH_3$ | Schilling, B. **46**, 1066 |
| 1,9 od. 1,10 | 127—128° | 2 | Liebermann u. Beudet, B. **47**, 1011 |
| 2,3 | 261° | 3 mit Zn + $NH_3$ | Barnett, Matthews u. Wiltshire, Rec. **45**, 558 |
| | 255° | | Kircher, A. **238**, 346 |
| 2,6 | 252° | 3 mit Zn + $NH_3$ | Atack u. Clough, E. P. 169732, **22** |
| 9,10 | 209° | 1 | Graebe u. Liebermann, A. Spl. **7**, 274. — Lippmann u. Pollak; B. **34**, 2767 |
| 1,5,9 | 162° | 2 | Liebermann u. Beudet, B. **47**, 1011 |
| 1,8,10 od. 1,8,9 | 190° | 2 | Liebermann u. Beudet, B. **47**, 1011 |
| 1,9,10 | 147° | 1 | Liebermann u. Beudet, B. **47**, 1011. |
| 2,9,10 | 178° | 1 | Liebermann u. Beudet, B. **47**, 1011 |
| | 175° | | Höchst, D.R.P. 283106 |
| | 172° | | Radulescu, Bulet. **17**, 29 |
| 1,2,3,4 | 148—149° | Benzoyl-tetrachlor-benzoesäure + HJ | Kircher, A. **238**, 346 |
| 1,3,9,10 | 164° | 2 durch KOH | Hammerschlag, B. **19**, 1106. — K. H. Meyer u. Zahn, A. **396**. 166 |
| 1,5,9,10 | 195° | 2 durch KOH | Barnett, Cook u. Matthews, Rec. **44**, 894 |
| 1,8,9,10 | 217° | 2 durch Erhitzen | Barnett, Cook u. Matthews, Rec. **45**, 68 |
| 2,3,9,10 | 245° | 2 durch Pyridin | Barnett, Matthews u. Wiltshire, Rec. **45**, 558 |
| | 240—241° | 2 durch Erhitzen | K. H. Meyer u. Zahn, A. **396**. 166 |
| 1,4,5,8 | 285—286° | 3 mit Zn + $NH_3$ | Schilling, B. **46**, 1066 |
| | 275° | | |

[1]) 1: Direkte Halogenierung.
2: Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Additionsprodukten.
3: Reduktion eines halogenierten Anthrachinons.

Tabelle 9.
**Brom-anthracene.**

| Stellung der Bromatome | Schmelzpunkt | Darstellung[1]) | Autor |
|---|---|---|---|
| 9 | 100° | 2 spontan | Perkin, Ch. N. **34**, 145 |
| 9,10 | 221°<br>220° | 1 | Graebe u. Liebermann, A. Spl. **7**, 274<br>K. H. Meyer u. Zahn, A. **396**, 166 |
| x,x | 190—192° | 3 mit HJ | Miller, A. **182**, 367 |
| 2,9,10 | 170—171°<br>171°<br>169° | 2 durch Erhitzen | K. H. Meyer u. Zahn, A. **396**, 166<br>Kaufler u. Imhoff, B. **37**, 4706<br>Graebe u. Liebermann, A. Spl. **7**, 274 |
| 1,3,9,10 (?) | 265—266°<br>254° | 2 durch KOH | K. H. Meyer u. Zahn, A. **396**,166<br>Graebe u. Liebermann, A. Spl. **7**, 274 |
| 2,6,9,10 | 298—300° | 2 durch Erhitzen | Kaufler u. Imhoff, B. **37**, 4706 |

cene bezweifelt werden darf[2]). Heptabrom-anthracen ist sehr stabil, kann aber nach Diehl doch bei sehr energischer und langer Bromierung mit *Bromjod* zum kleinen Teil in eine Oktabromverbindung übergeführt werden.

Von zweifach bromierten Anthracenen kennt man außer der 9,10-Verbindung noch eine zweite von unbekannter Konstitution. Sie wurde von Miller[3]) durch *Reduktion mit Jodwasserstoff* aus dem Chinon gewonnen. Die Reduktion von bromierten Anthrachinonen mit Zinkstaub und Ammoniak ist nicht anwendbar zur Herstellung von Brom-anthracenen, weil hierbei stets Anthracen resultiert, was bei der leichten Beweglichkeit des Broms in den Anthrachinonen nicht wunder nimmt[4]). Die Reduktion scheint sich aber mit Jodwasserstoff ganz gut durchführen zu lassen.

Tri- und Tetrabrom-anthracene entstehen aus den Additionsprodukten durch *Erhitzen*[5]), beim Kochen mit *alkoholischer Kalilauge*[6]), sowie beim Behandeln mit kaltem *Pyridin*[7]). Bei Anwendung der ersten und letzten Methode entstehen Gemische.

## Eigenschaften.

### *Additionsverbindungen.*

Die Verbindungen, die addiertes Chlor enthalten, sind stets ungefärbt; sie schmelzen nur unter gleichzeitiger Zersetzung. Bei dieser thermischen Zersetzung wird häufig neben Halogenwasserstoff auch Halogen abgespalten, so daß bisweilen Gemische verschieden hoch halogenierter Anthracene entstehen[8]). Die Zersetzung mit alkoholischer oder wäßriger Kalilauge verläuft eindeutig unter alleiniger Abspaltung von Halogenwasserstoff. In den Fällen,

[1]) Vgl. Fußnote zu Tabelle 8. [2]) Diehl, B. **11**, 173 (1878).
[3]) Miller, A. **182**, 367 (1876).
[4]) Barnett und Cook, Soc. **127**, 1489 (1925).
[5]) Kaufler und Imhoff, B. **37**, 4706 (1905).
[6]) K. H. Meyer und Zahn, A. **396**, 166 (1913).
[7]) Barnett und Cook, Soc. **127**, 1489 (1925).
[8]) Kaufler und Imhoff, B. **37**, 4706 (1905).

Tabelle 10.

**Chlor-brom-anthracene.**

| | Schmelzpunkt | Darstellung[1]) | Autor |
|---|---|---|---|
| 1-Chlor-*ms*-brom-anthracen | 150° | 2 | Barnett u. Matthews, Rec. **43**, 530 |
| | 143—144° | | O. Fischer u. Ziegler, J. pr. [2] **86**, 289 |
| 9-Chlor-10-brom-anthracen | 207° | 2, dann 1 | Barnett u. Cook, Soc. **125**, 1084 |
| 1,8-Dichlor-10-brom-anthracen | 202° | 2 durch KOH | Barnett, Cook u. Matthews, Rec. **45**, 68 |
| 2-Brom-9,10-dichlor-anthracen | 168° | 2 | Schwarzer, B. **10**, 376. — K. H. Meyer u. Zahn, A. **396**, 166 |
| 1,3-Dibrom-9,10-dichlor-anthracen | 255—256° | 2 durch KOH | K.H. Meyer u. Zahn, A. **396**, 166 |
| | 251—252° | | Schwarzer, B. **10**, 376 |
| 1,3,x,x-Tetrabrom-9,10-dichlor-anthracen | > 380° | 2 durch KOH | Hammerschlag, B. **19**, 1106 |
| 10-Brom-1,5,9-trichlor-anthracen | 224° | 1 | Barnett, Cook u. Matthews Rec. **44**, 894 |
| 2,3-Dichlor-9,10-dibrom-anthracen | 244° | 1 | Barnett, Matthews u. Wiltshire, Rec. **45**, 558 |

in denen die thermische Zersetzung ohne Halogenaustritt vor sich geht, braucht jedoch das Ergebnis nicht notwendig mit dem der Zersetzung durch Alkali übereinzustimmen, wie dies der Fall des 9,10-Dichlor-anthracen-tetrachlorids-(1,2,3,4) lehrt, das beim Erhitzen 2,3,9,10-Tetrachlor-anthracen liefert, mit alkoholischer Kalilauge dagegen in 1,3,9,10-Tetrachlor-anthracen übergeht[2]).

Die Beständigkeit der Additionsverbindungen variiert innerhalb sehr weiter Grenzen. Die Unbeständigkeit des 9,10-Dichlorids ist so groß, daß es bisher in analysenreinem Zustande nicht gewonnen werden konnte[3]), während andererseits 1,5-Dichlor-9-phenyl-anthracen-dichlorid-(9,10) auch beim Erhitzen nur sehr langsam Chlorwasserstoff verliert[4]). Halogenatome in den Seitenkernen sind nämlich von großem Einfluß auf die Beständigkeit der *ms*-Halogenide. Besonders Chloratome in $\alpha$-Stellung erhöhen die Stabilität der *ms*-Additionsverbindungen (übrigens nicht nur der Halogenide); unter den Halogeniden dürften die 1,5-Dichlorderivate die beständigsten sein. $\beta$-Ständige Chloratome üben keine stabilisierende Wirkung aus, dementsprechend gibt 2,3-Dichlor-anthracen kein Dibromid[5]).

Durch Reduktion läßt sich addiertes Halogen leicht herausnehmen, es läßt sich aber nur in ganz bestimmten Fällen gegen andere Gruppen austauschen[6]).

---

[1]) Vgl. Fußnote zu Tabelle 8.
[2]) K. H. Meyer und Zahn, A. **396**, 166 (1913).
[3]) Perkin, Ch. N. **34**, 145 (1876).
[4]) Barnett und Matthews, B. **59**, 670 (1926).
[5]) Barnett, Matthews und Wiltshire, Rec. **45**, 558 (1926).
[6]) K. H. Meyer und Zahn, A. **396**, 166 (1913). — Barnett, Cook und Matthews, Rec. **44**, 728 (1925).

**Tabelle 11. Halogenadditionsprodukte des Anthracens und der Halogen-anthracene.**

| | Schmelzpunkt | Darstellung | Autor |
|---|---|---|---|
| Anthracen-dichlorid-(9,10) | — | in $CS_2$ | Perkin, Ch. N. **34**, 145 |
| 1-Chlor-anthracen-dichlorid-(9,10) | 128° (Zers.) | in $CCl_4$ | Liebermann u. Beudet, B. **47**, 1011 |
| 2-Chlor-anthracen-dichlorid-(9,10) | — | in $CCl_4$ | Liebermann u. Beudet, B. **47**, 1011 |
| 1,5-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9,10) | 205—223° (Zers.) | in $CCl_4$ | Liebermann u. Beudet, B. **47**, 1011 |
| 1,8-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9,10) | 183—185° (Zers.) | in $CCl_4$ | Liebermann u. Beudet, B. **47**, 1011 |
| 9,10-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9,10) | 180° 170° | in $CHCl_3$ | Höchst, D.R.P. 282818 K. H. Meyer u. Zahn, A. **396**, 166 |
| 9,10-Dichlor-anthracen-dichlorid-(2,3) | 139—140° | in $CHCl_3$ | Höchst, D.R.P. 282818 |
| 9,10-Dichlor-anthracen-tetrachlorid-(1,2,3,4) | 187° | in $C_6H_6$ | Hammerschlag, B. **19**, 1106 |
| | 205—207° | 9-Nitro-anthracen + $PCl_5$ | Liebermann u. Lindemann, B. **13**, 1588 |
| | 205—207° | in $C_6H_6$ | K. H. Meyer u. Zahn, A. **396**, 166. |
| 9,10-Dichlor-anthracen-tetrachlorid-(2,3,9,10) *α* | 185° (Zers.) | Anthrachinon + $PCl_5$ | Radulescu, Bulet. **17**, 29 |
| 9,10-Dichlor-anthracen-tetrachlorid-(2,3,9,10) *β* | 149° (Zers.) | Anthrachinon + $PCl_5$ | Radulescu, Bulet. **17**, 29 |
| 9,10-Dichlor-anthracen-hexachlorid | 90° | in $CCl_4$ (+ J) | Höchst, D.R.P. 282818 |
| 9,10-Dichlor-anthracen-oktachlorid | ca. 280° | in $CCl_4$ (+ J) | Höchst, D.R.P. 282818 |
| 1,5,9-Trichlor-anthracen-dichlorid-(9,10) | 162° (Zers.) | in $CCl_4$ | Barnett, Cook u. Matthews, Rec. **44**, 894 |
| 1,8,10-Trichlor-anthracen-dichlorid-(9,10) | 180—186° (Zers.) | in $CCl_4$ | Barnett, Cook u. Matthews, Rec. **45**, 68 |
| Anthracen-dibromid-(9,10) | — | in $CS_2$ | Perkin, Ch. N. **34**, 145 |
| 9,10-Dibrom-anthracen-tetrabromid-(1,2,3,4) *α* | 134—135° (Zers.) | in $CHCl_3$ | K. H. Meyer u. Zahn, A. **396**, 166 |
| 9,10-Dibrom-anthracen-tetrabromid-(1,2,3,4) *β* | 180—182° (Zers.) | Bromdämpfe | K. H. Meyer u. Zahn, A. **396**, 166 |
| | 170—180° (Zers.) | | Graebe u. Liebermann, A. Spl. **7**, 257 |
| 1,3,9,10-Tetrabrom-anthracen-tetrabromid | 212° (Zers.) | Bromdämpfe | Hammerschlag, B. **10**, 1212 |
| 1,4-Dichlor-anthracen-dibromid-(9,10) | 169° (Zers.) | in $CS_2$ | Barnett, Matthews u. Wiltshire, Rec. **45**, 558 |
| 1,5-Dichor-anthracen-dibromid-(9,10) | 186° (Zers.) | in $CCl_4$ | Liebermann u. Beudet, B. **47**, 1011 |
| 1,8-Dichlor-anthracen-dibromid-(9,10) | 165—180° (Zers.) | in $CCl_4$ | Liebermann u. Beudet, B. **47**, 1011 |
| 9,10-Dichlor-anthracen-tetrabromid-(1,2,3,4) *α* | 141—142° (Zers.) | in $CHCl_3$ | K. H. Meyer u. Zahn, A. **396**, 166 |
| 9,10-Dichlor-anthracen-tetrabromid-(1,2,3,4) *β* | 178—179° (Zers.) | Bromdämpfe | K. H. Meyer u. Zahn, A. **396**, 166 |
| | 178° | | Hammerschlag, B. **19**, 1106 |
| | 166° | | Schwarzer, B. **10**, 376 |
| 9,10-Dichlor-1,3-dibrom-anthracen-tetrabromid | 212° (Zers.) | Bromdämpfe | Hammerschlag, B. **19**, 1106 |

*Substitutionsverbindungen.*

Die reinen Substitutionsverbindungen sind weiß bis gelb gefärbt, und zwar sind von den nur in den Seitenkernen chlorierten Anthracenen die $\alpha$-Verbindungen weiß, die $\beta$-Verbindungen gelblich-weiß; ihre Lösungen fluoreszieren nicht. Haftet aber gleichzeitig Halogen in *ms*-Stellung, so sind die Verbindungen gelb gefärbt und weisen in Lösung stark blaue Fluoreszenz auf[1]). Der Schmelzpunkt liegt bei den $\alpha$-Verbindungen niedriger als bei den $\beta$-Verbindungen. Die Substitutionsverbindungen schmelzen scharf, ohne Zersetzung zu erleiden. Hochchlorierte Anthracene[2]) sollen als Pigmentfarbstoffe verwendet werden können. Alle Halogen-anthracene, auch die halogenreichsten, kaum schmelzbaren, sind sublimierbar.

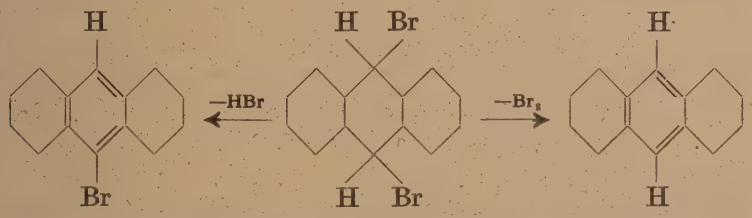
Bei der Oxydation mit Chromsäure geben alle Halogen-anthracene die entsprechenden Halogen-anthrachinone, ausgenommen natürlich die 9- und 9,10-Verbindung, welche Anthrachinon liefern. Die Oxydation wird aber bei den halogenreichen Gliedern sehr schwierig.

Die *ms*-Halogenderivate sind anscheinend nicht befähigt, mit Benzol und Aluminiumchlorid die Friedel-Craftssche Reaktion einzugehen[3]).

Über die Sulfierung der *ms*-Halogen-anthracene vgl. S. 111.

*Verhalten der ms-Dihalogenide.*

Durch die Arbeiten von Barnett und Matthews haben die *ms*-Dihalogenide eine besonders eingehende Untersuchung erfahren. Es hat sich gezeigt, daß die Zersetzung des Anthracen-dibromids und seiner *Bz*-Chlorderivate in zweierlei Richtung verlaufen kann[4]), einmal unter Bromwasserstoff-Abspaltung, das andere Mal unter Bromabspaltung:



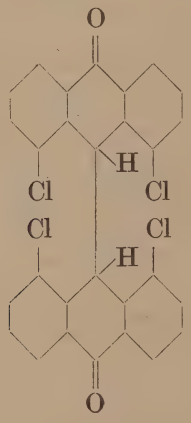

Das durch Zersetzung des Dibromids gewonnene 9-Brom-anthracen enthält nämlich immer etwas Anthracen und 9,10-Dibrom-anthracen, was auf Bromabspaltung hindeutet (Dibrom-anthracen entsteht durch weitere Bromierung von 9-Brom-anthracen durch dieses abgespaltene Brom). Beim Dibromid selbst überwiegt die Tendenz zur Bromwasserstoff-Abspaltung, sie wird verringert zugunsten der Tendenz zur Bromabspaltung durch Anwesenheit $\alpha$-ständiger Chloratome in den Seitenkernen[5]). Zur Erklärung dieser Unterschiede werden von den Autoren[6]) die Erscheinungen *geometrischer Isomerie* herangezogen. Es ist klar, daß bei Verbindungen vom *cis*-Typus der Austritt gleichartiger Atome begünstigt ist, während das umgekehrte bei Verbindungen vom *trans*-Typus der Fall sein wird. Barnett und Matthews

[1]) Liebermann und Beudet, B. 47, 1011 (1914).
[2]) Höchst, D.R.P. 282818 (1913); Frdl. 12, 401.
[3]) Linebarger, Am. 14, 602 (1892).
[4]) Barnett und Matthews, Rec. 43, 530 (1924).
[5]) Barnett und Matthews, Rec. 43, 530 (1924). — Liebermann und Beudet, B. 47, 1011 (1914).
[6]) Barnett und Matthews, Rec. 43, 530 (1924).

nehmen an, daß das einfache Dibromid des Anthracens wesentlich aus der *trans-Form* besteht, während bei 1,5-Dichlor-anthracen-dibromid-(9,10) schon die *cis-Form* überwiegt. In der Mitte zwischen beiden liegt die 1,8-Dichlorverbindung.

Alle Dibromide bilden *Pyridiniumsalze*, die wegen ihrer großen Tendenz, ein Molekül Pyridin-hydrobromid abzuspalten, als *trans-Verbindungen* aufzufassen sind[1]). Die in 1- und 5-Stellung chlorierten *ms*-Dihalogenide lassen sich mit wässerigem Aceton in Gegenwart neutraler, säurebindender Mittel zu einem 1,5-Dichlor-9,10-dihydro-anthradiol hydrolysieren, bei dem *cis*- und *trans*-Form getrennt bekannt geworden sind[2]). Die erstere ist beständig gegen kochende alkoholische Kalilauge, während die *trans*-Verbindung unter diesen Bedingungen Wasser abspaltet. Mit Äthanol und mit Phenolen entstehen aus dem Dichlorid die Äther des Diols, andere Alkohole liefern dagegen 1,5-Dichlor-anthranyl-äther. *Cis*- wie *trans*-Form des Diols gibt mit Halogenwasserstoff wiederum das Dihalogenid.

1,8-Dichlor-anthracen-dibromid liefert mit wäßrigem Aceton und Calciumcarbonat hauptsächlich 1,1′,8,8′-Tetrachlor-dihydro-dianthron[3]):



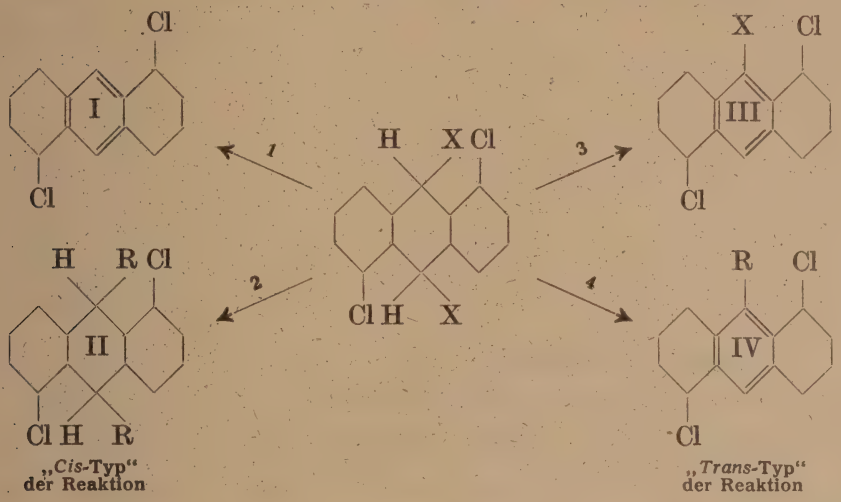

Ein 9,10-Dihydro-anthradiol konnte hier nicht gefaßt werden. 1,4-Dichlor-anthracen-dichlorid gibt jedoch wieder ein solches, aber nur in einer Form[4]).

Die Einwirkung organischer Basen auf die *1,5-Dichlor-anthracen-dihalogenide*[5]) kann folgende vier Wege einschlagen:

1. 1,5-Dichlor-anthracen begleitet häufig andere Produkte, die bei Einwirkung von Basen auf 1,5-Dichlor-dihalogenide entstehen. Als einziges Produkt wird es gefaßt bei Verwendung von Diphenylamin, Methylamin, Dimethyl-anilin, α-Picolin und Chinolin.
2. Der Ersatz beider Halogenatome durch Aminreste ist der gewöhnliche Reaktionsverlauf. Die Körper sind als *cis*-Verbindungen aufzufassen.

[1]) Barnett und Matthews, Rec. **43**, 530 (1924).
[2]) Barnett, Cook und Matthews, Rec. **44**, 728 (1924).
[3]) Barnett, Cook und Matthews, Rec. **45**, 68 (1926).
[4]) Barnett, Matthews und Wiltshire, Rec. **45**, 558 (1926).
[5]) Barnett, Cook und Matthews, Rec. **44**, 818 (1925).

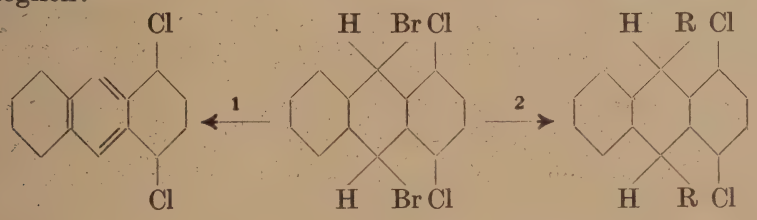
3. Trihalogen-anthracene treten als Hauptprodukte nur bei Anwendung überschüssigen $\alpha$-Picolins und Chinolins in kochendem Xylol auf.
4. Anthranylaminderivate sind mit einiger Sicherheit nur mit *m*-Nitranilin beobachtet worden.




*1,8-Dichlor-anthracen-dihalogenide*[1]) reagieren mit organischen Basen vornehmlich nach Schema 3. So entsteht mit Piperidin, Diäthylamin und Chinolin Trihalogen-anthracen. Bei Chinolin scheint aber die Reaktion spurenweise auch im Sinne von 1 zu verlaufen, also unter Bildung von 1,8-Dichlor-anthracen.

Anilin reagiert nach Schema 4, Dimethylanilin nach 3 und 4.

Recht stabil ist *1,4-Dichlor-anthracen-dibromid*[2]). Dieses verhält sich so, als ob in ihm nur die *cis-Verbindung* vorliegt; es wird also niemals Bromwasserstoff abgespalten. Aus diesem Grunde sind nur folgende Reaktionstypen möglich:

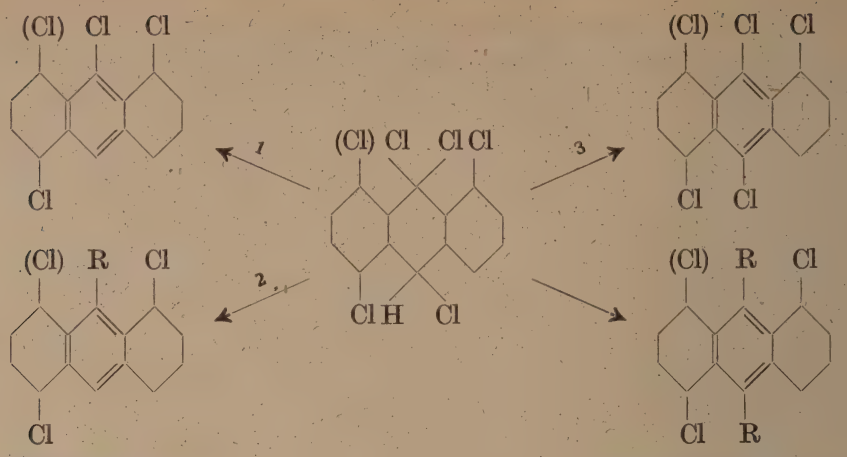



also entweder Bildung von 1,4-Dichlor-anthracen oder Ersatz beider Bromatome durch den Aminrest. Beide Reaktionen finden z. B. mit Dimethylanilin statt.

Eine Gruppe von Halogen-anthracen-halogeniden, bei denen geometrische Isomerie nicht mehr möglich ist, sind das *1,5,9-Trichlor-anthracen-dichlorid* und das *1,8,10-Trichlor-anthracen-dichlorid* (Bromide entstehen nicht). Hier sind folgende Möglichkeiten verwirklicht worden[3]):

---

[1]) Barnett, Cook und Matthews, Rec. **45**, 68 (1926).
[2]) Barnett, Matthews und Wiltshire, Rec. **45**, 558 (1926).
[3]) Barnett, Cook und Matthews, Rec. **44**, 894; **45**, 68 (1926).



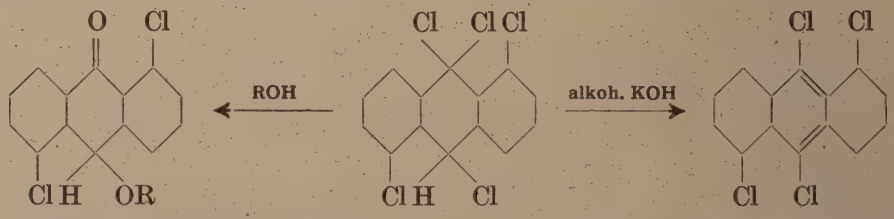

1. 1,8,10-Trichlor-anthracen ist mit Piperidin, Diäthylamin und Dimethyl-anilin aus 1,8,10-Trichlor-anthracen-dichlorid erhalten worden. Diese Abspaltung von Halogen, nicht von Halogenwasserstoff ist deshalb bemerkenswert, weil ja hier auf jeden Fall Halogen und Wasserstoff in derselben Ebene liegen müssen, also die Abspaltung von Halogenwasserstoff eigentlich begünstigt sein sollte.

2. Die Produkte, die durch Substitution des verbleibenden *ms*-Halogens entstehen, finden sich neben denen, die aus der bloßen Halogenabspaltung hervorgehen.

3. Dieser Fall, die einfache Herausnahme von Halogenwasserstoff, ließ sich durch Erhitzen von 1,5,9-Trichlor-anthracen-dichlorid mit Tripropylamin verwirklichen.

4. Anilin, Dialkyl-anilin und Pyridin spalten aus 1,5,9-Trichlor-anthracen-dichlorid Chlorwasserstoff ab und ersetzen dann beide verbleibenden *ms*-Chloratome durch Aminreste.

Bei der Einwirkung von Wasser, Alkohol, Natriumacetat werden im 1,5,9-Trichlor-anthracen-dichlorid[1]) die beiden *gem.* Chloratome durch Sauerstoff ersetzt, das dritte *ms*-Chlor durch den Rest des Agens. Es entstehen also *ms*-substituierte Anthrone. Ganz anders wirkt jedoch siedende alkoholische Kalilauge; diese erzeugt glatt 1,5,9,10-Tetrachlor-anthracen:




*Anthracen-dibromid* selbst gibt mit den verschiedensten organischen Basen, ferner mit Ammoniak, Kalilauge, Natriumsulfid, Schwefeldioxyd, Alkohol entweder Anthracen, 9-Brom-anthracen oder ein in 9-Stellung substituiertes Anthracen, wie Anthranyläther, Anthranylamine, N-Anthranyl-

[1]) Barnett, Cook und Matthews, Rec. 44, 894 (1925)

piperidin[1]). Unerwartet und schwer einzusehen ist die Bildung von 9-Bromanthracen bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd.

**Die thermische Zersetzung** der 1,5- und 1,8-Dichlor-anthracen-*ms*-halogenide kann sehr verschieden verlaufen, je nachdem man die Substanz für sich auf 200—230° erhitzt oder mit Xylol oder Cymol kocht[2]). Folgende Tabelle zeigt die Verschiedenheit:

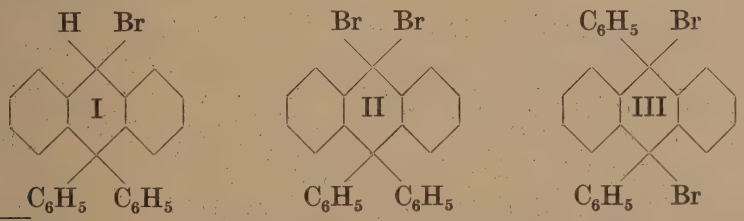
| | Gibt für sich erhitzt | Gibt in Xylol oder Cymol gekocht |
|---|---|---|
| 1,5-Dichlor-anthracen-9,10-dichlorid | 1,5,9-Trichlor-anthracen | 1,5-Dichlor-anthracen |
| 1,8-Dichlor-anthracen-9,10-dichlorid | 1,8,10-Trichlor-anthracen | 1,8,10-Trichlor-anthracen |
| 1,5-Dichlor-anthracen-9,10-dibromid | — | 1,5-Dichlor-anthracen |
| 1,8-Dichlor-anthracen-9,10-dibromid | 1,8-Dichlor-10-brom-anthracen | Gemisch |
| 1,5,9-Trichlor-anthracen-9,10-dichlorid | 1,5,9,10-Tetrachlor-anthracen | 1,5,9-Trichlor-anthracen |
| 1,8,10-Trichlor-anthracen-9,10-dichlorid | 1,8,9,10-Tetrachlor-anthracen | 1,8,10-Trichlor-anthracen |

### 4. Halogenderivate der Methyl- und Phenyl-anthracene.

Besonders O. Fischer und Mitarbeiter haben einige Halogenverbindungen der Anthracenhomologen dargestellt. Das *1-Chlor-4-methyl-anthracen* wurde mit Zinkstaub und Ammoniak aus dem Anthrachinon erhalten[3]). Die Verbindung bildet ein Dibromid; im Lichte geht sie in ihr Dimeres über[4]).

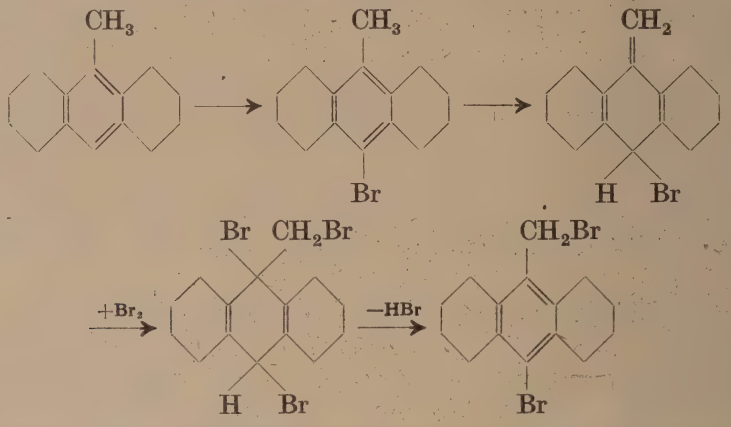
Die Chlorierung von *2-Methyl-anthracen* in den verschiedensten Lösungsmitteln lieferte stets Gemische verschiedener Produkte; die Einwirkung von Brom ergab nicht viel bessere Resultate, doch konnte wenigstens die 9,10-Dibromverbindung als wohldefinierter Körper erhalten werden[5]).

*ms-Halogenderivate von ms-Alkyl- und Arylderivaten des Anthracens* sind gelegentlich von Liebermann und seinen Schülern[6]) beschrieben worden. 2,3,10-Tribrom-9-alkyl-anthracene wurden von Barnett und Matthews[7]) dargestellt, das 9-Benzylderivat von Cook[8]). Das Dibromid des 9,9-Diphenyl-anthrons (II) läßt sich nach Liebermann und Lindenbaum nicht durch Bromieren von 9,9-Diphenyl-dihydro-anthracen herstellen, es entsteht dabei nur das Monobromderivat (I), dessen Brom sehr beweglich ist. Gleichfalls sehr locker gebunden sind die Halogenatome in den Halogeniden der 9,10-Diaryl-anthradiole-(9,10) (III):



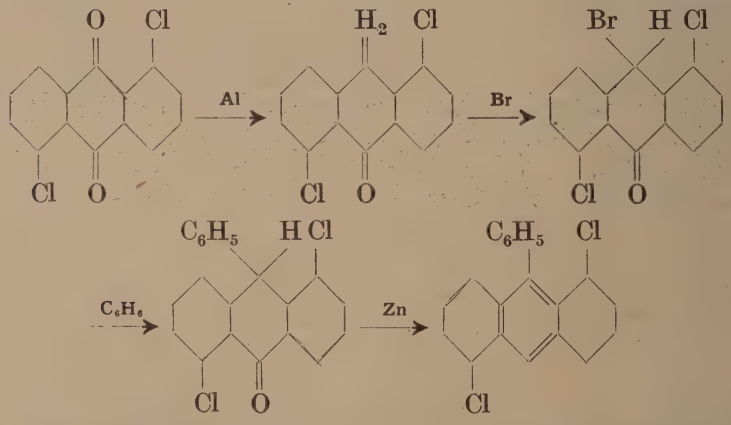

[1]) Barnett, Cook und Matthews, Rec. 44, 217 (1925).
[2]) Barnett, Cook und Matthews, Rec. 45, 68 (1926).
[3]) O. Fischer und Sapper, J. pr. [2] 83, 205 (1911).
[4]) O. Fischer und Ziegler, J. pr. [2] 86, 289 (1912).
[5]) O. Fischer und Reinkober, J. pr. [2] 92, 49 (1915). — Liebermann, A. 212, 35 (1882). — O. Fischer, B. 7, 1196 (1874).
[6]) Liebermann, A. 212, 1 (1882). — Liebermann und Tobias, B. 14, 795 (1881). — Liebermann und Lindenbaum, B. 38, 1799 (1905). — Bach, B. 23, 1567 (1890). [7]) Barnett und Matthews, B. 59, 1432 (1926).
[8]) Cook, Soc. 1926, 2160.

Verbindungen, die eine *ms*-ständige Methylgruppe enthalten, wie 9-Methyl-anthracen, 9,10-Dimethyl-anthracen und 9-Methyl-10-phenyl-anthracen bilden nach Barnett und Matthews[1]) *ω-Bromderivate*. Da deren direkte Bildung unter den angewandten Bedingungen so gut wie ausgeschlossen ist, wird man zur Erklärung des Reaktionsverlaufes zur Annahme einer *Tautomerie* etwa in folgendem Sinne gedrängt:




Auch das von Anschütz[2]) erhaltene Dibromderivat, das sich unter ausdrücklich konstatierter Bromwasserstoff-Entwicklung bildet, ist ein *ω,ω'-Dibrom-9,10-dimethyl-anthracen* und seine Entstehung somit kein Beweis für den Dihydridcharakter des Kohlenwasserstoffes, der in der Tat *9,10-Dimethyl-anthracen* ist.

Vom *9-Phenyl-anthracen* kennt man das 1,5-Dichlor-, das 1,5,10-Trichlor- und das 1,5-Dichlor-10-bromderivat. Ersteres wurde von Barnett und Matthews[3]) aus dem Anthron durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erhalten:




Es bildet ein Dichlorid von bemerkenswerter Stabilität, die auf die Anwesenheit der beiden nuklearen Chloratome zurückzuführen ist, deren Wirkung hier die antagonistische Wirkung des *ms*-ständigen Phenyls sogar überwiegt. Das entsprechende Dibromid erweist sich dagegen als unbeständig.

[1]) Barnett und Matthews, B. 59, 1429 (1926).
[2]) Anschütz und Romig, B. 18, 662 (1885).
[3]) Barnett und Matthews, B. 59, 670 (1926).

### 5. Nitroderivate des Anthracens und 9,10-Dihydro-anthracens.

Schon Laurent[1]), mit Dumas der Entdecker des Anthracens, hat das Verhalten dieses Kohlenwasserstoffes gegen kochende Salpetersäure studiert. Er beschreibt folgende sechs Körper: nitrite d'anthracénuse, binitrite d'anthracénuse, trinitrite d'anthracénuse, nitrite d'anthracénise, nitrite d'anthracénose, anthracénuse, die aber bis auf anthracénuse d. h. Anthrachinon alle nur auf dem Papier stehen. Anderson[2]) gab drei Einwirkungsprodukte an: Anthrachinon, Dinitro-anthrachinon, Anthracensäure. Die letztere ist nicht scharf charakterisiert und sehr zweifelhaft. Fritzsche[3]) führte ebenfalls drei Produkte der Nitrierung an, die er aber später auf zwei beschränkt: *Anthrachinon* und *Dinitro-anthrachinon*. Ein Mononitro-anthracen erhalten zu haben, behaupteten Bolley und Tuchschmidt[4]); Schmidt[5]) erkannte diesen Körper jedoch als Doppelverbindung von Dinitro-anthrachinon mit Chrysen, das als Verunreinigung des Anthracens mit in Reaktion gebracht worden war. Phipson[6]) wollte ebenfalls durch direkte Nitrierung ein Mononitro-anthracen erhalten haben, doch konnte Schmidt bei der Nachprüfung dieser Angabe keinen solchen Körper isolieren. Zusammenfassend ergibt sich also, daß alle genannten Forscher von einwandfrei nachgewiesenen Verbindungen nur Anthrachinon und nitrierte Anthrachinone in Händen hatten.

Die ersten Nitroderivate des Anthracens, Anthrons und ähnlicher Verbindungen erhielt Liebermann mit seinen Schülern[7]), welche die Einwirkung der Salpeter- und salpetrigen Säure auf Anthracen eingehend untersuchten, in der Auffassung der erhaltenen Produkte aber in manche, erst von Meisenheimer aufgeklärte Irrtümer verfielen. Perkin, Dimroth, Gimbel[8]) vervollständigten das Beobachtungsmaterial, aber erst Meisenheimer[9]) verdanken wir die fast völlige Aufklärung der verwickelten Verhältnisse bei den *ms*-Nitroderivaten des Anthracens.

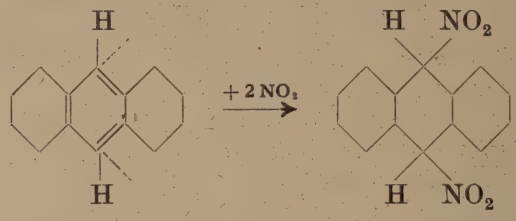
Die *ms*-Kohlenstoffatome werden von Salpetersäure, wie zu erwarten, sehr leicht angegriffen — nitriert und oxydiert —, in die Seitenkerne tritt die Nitrogruppe dagegen erst nach völliger Oxydation des Mittelkernes zur Anthrachinonstufe. Es ist bis heute nicht gelungen, ein nur im Seitenkern nitriertes Anthracen zu erhalten. Mannigfach sind dagegen die Produkte, die bei gemäßigter Einwirkung von Salpetersäure und salpetriger Säure durch Angriff der *ms*-Kohlenstoffatome entstehen. Die Bildung der verschiedenen Produkte ist dabei sehr von den äußeren Bedingungen abhängig. Es sollen nunmehr die primären Einwirkungsprodukte der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen auf Anthracen, sodann ihre sekundären Veränderungen besprochen werden.

---

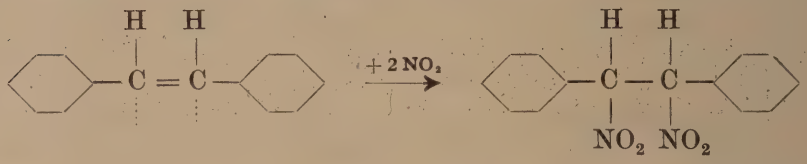
[1]) Laurent, A. **34**, 287 (1840). [2]) Anderson, A. **122**, 294 (1862).
[3]) Fritzsche, Z. **1867**, 289; Z. **1869**, 114.
[4]) Bolley und Tuchschmidt, B. **3**, 811 (1870).
[5]) E. Schmidt, J. pr. [2] **9**, 241 (1874).
[6]) Phipson, C. r. **76**, 574 (1873).
[7]) Liebermann und Lindemann, B. **13**, 1584 (1880). — Liebermann und Landshoff, B. **14**, 467 (1881).
[8]) Gimbel, B. **20**, 974 (1887). — Dimroth, B. **34**, 219 (1901). — A. G. Perkin, Soc. **59**, 644 (1891); Soc. **61**, 866 (1892).
[9]) Meisenheimer, A. **323**, 205 (1902). — Meisenheimer und Connerade, A. **330**, 133 (1904).

### 1. Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Anthracen.

Sehr einfach liegen die Verhältnisse beim Stickstoffdioxyd. Es *addiert* sich einfach an die konjugierte Doppelbindung des mittleren Kernes und liefert dabei *sym. 9,10-Dinitro-9,10-dihydro-anthracen*[1]):

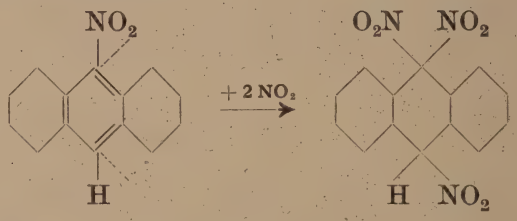



Diese Anlagerung ist vergleichbar mit der Addition von $NO_2$ an Stilben:




Dasselbe Anthracenderivat entsteht auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure, welche sorgfältig von Salpetersäuredämpfen befreit ist, auf eine Suspension von Anthracen in Eisessig[2]).

Die Addition von Stickdioxyd an 9-Nitro-anthracen führt naturgemäß zum Trinitro-dihydro-anthracen:




Auf die Leichtigkeit der Addition üben Substituenten in den Seitenkernen keinerlei Einfluß aus.

Mit Anthranyl-methyläther, 9-Phenyl-anthracen und 9-Phenyl-anthranyl-methyläther gibt Stickdioxyd keine Additionsverbindungen, sondern 9-Nitro-anthron, 9-Nitro-10-phenyl-anthracen und 9-Phenyl-oxanthron[3]).

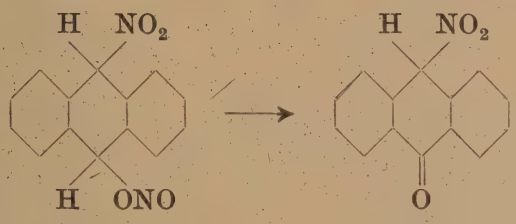
### 2. Einwirkung von salpetriger Säure auf Anthracen.

Nach Liebermann und Lindemann[4]) sollte gasförmige salpetrige Säure beim Einleiten in eine Suspension von Anthracen zwei Produkte geben: „Salpetersäure-anthracen" und „Untersalpetersäure-anthracen". Höchstwahrscheinlich sind die Autoren dabei einem Irrtum verfallen[5]). Da sie bei

---

[1]) Meisenheimer und Connerade, A. **330**, 170 (1904).
[2]) Liebermann und Lindemann, B. **13**, 1584 (1880).
[3]) Barnett, Soc. **127**, 2040 (1925).
[4]) Liebermann und Lindemann, B. **13**, 1584 (1880).
[5]) Meisenheimer und Connerade, A. **330**, 148 (1904).

der Darstellung des ersten Körpers die mitgerissene Salpetersäure nicht kondensierten und zudem einen raschen Strom der Gase einwirken ließen, ist es wahrscheinlich, daß Salpetersäure in die Suspension gelangte und dort im Verein mit der salpetrigen Säure das *Nitrit* des *Nitro-dihydro-anthranols* erzeugte, welches beim Umkrystallisieren in *Nitro-anthron* überging, eine Verbindung, die ganz ähnliche Zusammensetzung hat wie „Salpetersäure-anthracen".




„Untersalpetersäure-anthracen" entsteht dagegen in der Tat aus gasförmiger salpetriger Säure und in Eisessig aufgeschwemmtem Anthracen, nur ist es nach Meisenheimer wegen seiner hohen Beständigkeit als *9,10-Dinitro-9,10-dihydro-anthracen* aufzufassen.

### 3. Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen.

Läßt man zu einer Suspension von Anthracen in Eisessig *1 Mol.* Salpetersäure zufließen, so bildet sich ohne Entwicklung roter Dämpfe eine klare Lösung, die erst nach Wochen Zersetzungsprodukte ausscheidet. Das *hypothetische* primäre Einwirkungsprodukt, das Nitro-dihydro-anthranol (I), kann nicht isoliert, aber durch Bildung verschiedener Derivate nachgewiesen werden[1]). So scheidet sich bei Zugabe von Wasser zur frischen Nitrierungslösung Nitro-dihydro-anthranol-acetat (II) ab, rauchende Salzsäure gibt das Chlorid (III), Methylalkohol den Methyl-äther (V), nitrose Dämpfe das Nitrit (VI). Letzteres ist isomer mit Liebermanns „Untersalpetersäure-anthracen", aber viel unbeständiger. Auch das Nitrat (IV) der hypothetischen Muttersubstanz aller dieser Verbindungen haben Meisenheimer und Connerode beschrieben; es entsteht beim Schütteln chloroformischer Anthracenlösungen mit Salpetersäure. Nitrit, Nitrat und Acetat geben mit Methylalkohol den Methyläther. Letzteren sowie auch andere Äther stellte Perkin[2]) direkt durch Nitrieren von Anthracen in Gegenwart von Alkoholen dar. Bei allen Versuchen, diese Ester und Äther zu hydrolysieren, entsteht nicht das gesuchte Nitro-dihydro-anthranol, sondern aus diesem durch Wasserabspaltung gleich der sehr beständige *9-Nitro-anthracen*. Bei alkalischer Verseifung liefert das Chlorid kein Nitro-anthracen, sondern *9-Chlor-anthracen*; Pyridin wiederum verwandelt jedoch das Chlorid in 9-Nitro-anthracen[3]). Das Acetat kann unter gewissen Umständen auch Dihydro-dianthron geben[4]).

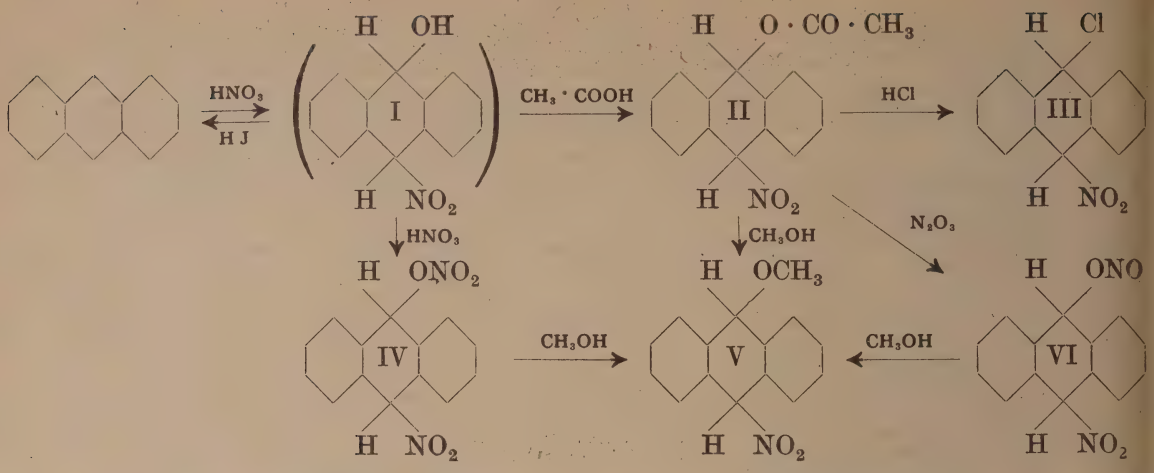
---

[1]) Meisenheimer, B. **33**, 3547 (1900); A. **330**, 133 (1904). — Dimroth, B. **34**, 219 (1901). — Bayer, D.R.P. 127399 (1901); Frdl. **6**, 296.

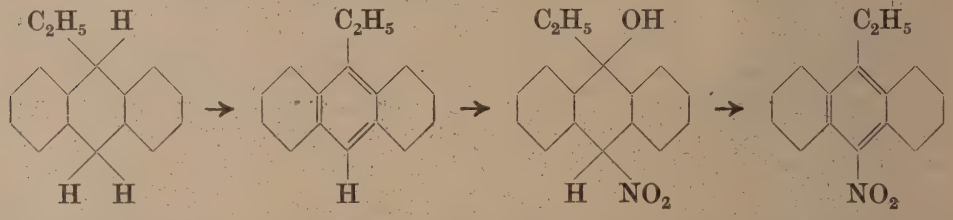
[2]) A. G. Perkin, Soc. **59**, 634 (1891). — A. G. Perkin und Mackenzie, Soc. **61**, 854 (1892).

[3]) Barnett, Cook und Grainger, Soc. **121**, 2059 (1922).

[4]) Barnett, Cook und Matthews, Soc. **123**, 1994 (1923).




Wir treffen hier in gesteigertem Maße die Unbeständigkeit aller Dihydro-anthranole an (vgl. S. 168, 169). Ein relativ beständiges Dihydro-anthranolderivat ist das *9-Äthyl-10-nitro-9,10-dihydro-anthranol-(9)*, das bei der Nitrierung von 9-Äthyl-9,10-dihydro-anthracen entsteht[1]). Erst stärkere Mineralsäuren bewirken bei dieser Nitro-verbindung Wasserabspaltung und Übergang in *9-Äthyl-10-nitro-anthracen*:




Die Bildung der Nitro-dihydro-verbindung in diesem Falle kann als wesentliche Stütze der Meisenheimerschen Auffassung des Nitro-dihydro-anthranols als des primären Einwirkungsproduktes der Salpetersäure auf Anthracen gelten.

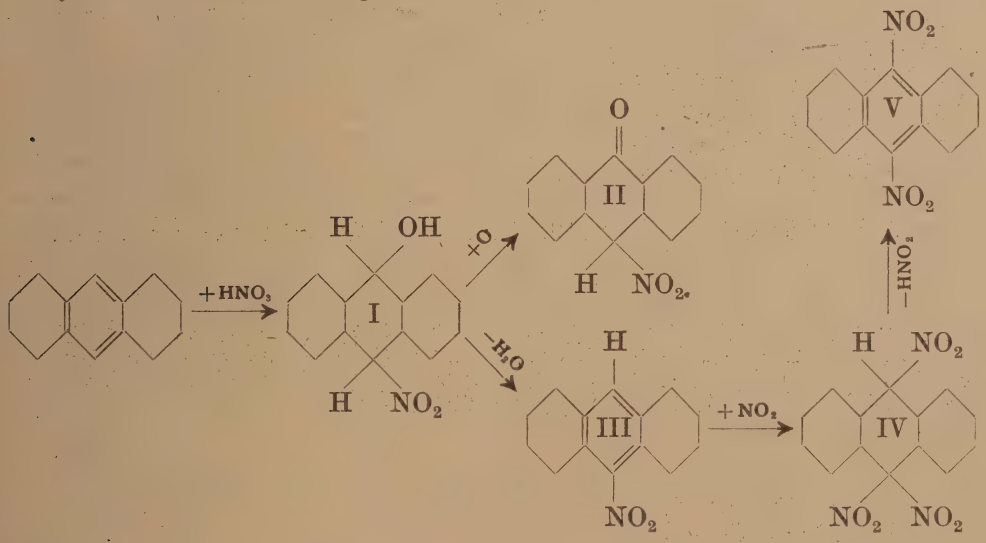
Chloratome in den Seitenkernen üben oft einen tiefgreifenden Einfluß auf die Reaktivität von Substituenten im Mittelkern aus. Beim Nitro-dihydro-anthranol wirken besonders $\alpha$-ständige Chloratome im Sinne einer *Stabilisierung*, die bei dem 1,8-Dichlorderivat ihr Maximum erreicht, ist doch diese Verbindung gegen kochenden Eisessig beständig. Andererseits setzen $\alpha$-ständige Chloratome die Additionsfähigkeit des Mittelkerns herab, so daß man beim Siedepunkt des Eisessigs arbeiten muß, um die Elemente der Salpetersäure an die *ms*-Kohlenstoffatome zu addieren[2]).

Bei der Einwirkung von *2,5 Molen* Salpetersäure auf Anthracen bilden sich wesentlich andere Produkte[3]). Die zunächst entstehende klare Lösung setzt nach wenigen Stunden zwei Stoffe ab, von denen der eine in heißer Natronlauge mit tiefroter Farbe löslich ist: *Nitro-anthron*, während der andere, *Trinitro-dihydro-anthracen*, mit Lauge oder besser Pyridin[4]) ein un-

[1]) Meisenheimer und Connerade, A. **330**, 152 (1904).
[2]) Barnett und Matthews, Rec. **43**, 530 (1924).
[3]) Meisenheimer und Connerade, A. **330**, 141 (1904).
[4]) Barnett, Cook und Grainger, Soc. **121**, 2059 (1922).

lösliches gelbes Zersetzungsprodukt: *9,10-Dinitro-anthracen* gibt. Daß in dem Trinitrokörper trotz Abspaltbarkeit einer Nitrogruppe in Form von salpetriger Säure wirklich drei wahre Nitrogruppen enthalten sind, lehrt die Bildung des Körpers aus Nitro-anthracen und Stickstoffdioxyd sowie seine Unempfindlichkeit gegen Methylalkohol. Dasselbe Gemisch aus Trinitrokörper und Nitro-anthron entsteht auch bei der Nitrierung von Dihydro-anthracen. Liebermanns Angabe, daß dabei ein neuer Körper: „Hydro-anthracen-nitrit" entstehe, beruht auf einem Irrtum. Ein solcher Körper existiert nicht.

Die Nitrierung hydrierter Anthracene verläuft also, wie in den beiden Fällen des Dihydro-anthracens und des Äthyl-dihydro-anthracens gezeigt werden konnte, so, daß die Hydro-Kohlenwasserstoffe zunächst dehydriert werden. Meisenheimer gibt folgende Theorie der Bildung von Nitro-anthron und Trinitro-dihydro-anthracen: Primäres Reaktionsprodukt ist zunächst wieder wie oben (vgl. S. 99) das Nitro-dihydro-anthranol (I), von dem ein Teil durch die Salpetersäure zu Nitro-anthron (II) oxydiert wird, ein anderer Teil in Wasser und Nitro-anthracen (III) zerfällt. Dieses wiederum wird von dem bei der Reaktion entstehenden Stickstoffdioxyd in Trinitro-dihydro-anthracen (IV) verwandelt. Der Trinitro-körper kann, wie erwähnt, durch Lauge in Dinitro-anthracen (V) übergeführt werden, so daß also beide Nitro-anthracene über das hypothetische Nitro-dihydro-anthranol dargestellt werden.




Meisenheimer hat zwar einen *direkten* Weg der Bildung beider Nitrokörper gefunden in der Behandlung von Anthracen mit Salpetersäure in Acetanhydrid, doch sind die Ausbeuten sehr gering. Mononitro-anthracen ist dabei Hauptprodukt, Dinitro-anthracen Nebenprodukt. Letzteres läßt sich übrigens mit Natriumsulfid in den Mononitrokörper überführen[1]). Neben kleinen Mengen Nitro-anthron und Anthrachinon soll man aber Nitro-anthracen in einer Ausbeute von 70 % erhalten, wenn man Anthracen mit *Pyridinium-*

[1]) A. G. Perkin, Soc. 59, 634 (1891).

*nitrat* in Gegenwart überschüssigen Pyridins, also in basischem Medium nitriert[1]).

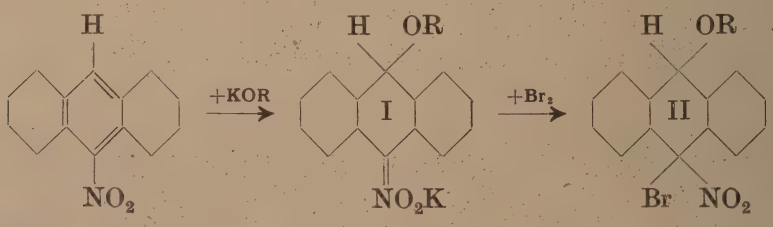
Dinitro-anthracen hatten schon Liebermann und Landshoff[2]) in Händen. Sie erhielten es bei der alkalischen Zersetzung ihres „Hydro-anthracen-nitrits" und faßten es als Nitro-nitroso-anthron auf. Da aber, wie Meisenheimer[3]) nachgewiesen hat, ersterer Körper nicht existiert, sondern ein Gemisch von Nitro-anthron und Trinitrokörper ist, so muß die alkalische Zersetzung zu Dinitro-anthracen geführt haben. Auch Perkin[4]) erhielt den Dinitrokörper, den er als identisch mit Liebermanns „Nitro-nitroso-anthron" erkannte.

### 4. Umwandlungsprodukte der *ms*-Nitro-anthracene

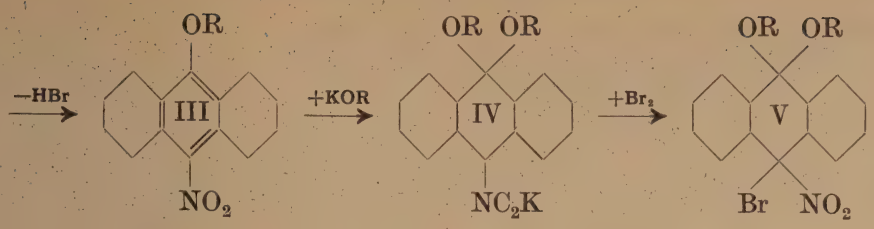
(vgl. dazu das Schema 3 auf S. 104, 105).

Die beiden Nitro-anthracene lassen sich durch abwechselnde Behandlung mit methylalkoholischer Kalilauge und Brom oder Hypobromit in eine Reihe interessanter Produkte überführen, deren wichtigste Endglieder *Anthrachinon-oxim* und *Anthrachinon-acetal* sind[5]).

Nitro-anthracen gibt beim Schütteln mit 5%igem methylalkoholischem Kali zunächst das Anlagerungsprodukt „Methylsalpetersäure-anthracen-kali (I), das zwar auf keine Weise zu fassen ist, dessen Existenz sich aber durch Einwirkung von unterbromiger Säure nachweisen läßt; hierbei entsteht Brommethylsalpetersäure-anthracen (II). Die fragliche Kaliumverbindung ist trotz vieler Bemühungen nicht analysenrein zu erhalten gewesen, denn sowohl in trockenem Zustande wie in Lösung zersetzt sie sich sehr leicht. In Lösung zerfällt sie in die Komponenten, aus denen sie sich bildete, bei der Zersetzung in trockenem Zustande konnte Methyl-oxanthron unter den Zersetzungsprodukten nachgewiesen werden, welches sich als identisch erwies mit dem von Liebermann beim Methylieren von Oxanthron in sehr geringen Mengen erhaltenen Körper vom Schmelzpunkt 98°, dem wahren C-Methyl-oxanthron. Kocht man das Bromderivat (II) mit Methylalkohol, so tritt ein Molekül Bromwasserstoff heraus und es bildet sich *9-Nitro-anthranol-methyläther-(10)* (III), ein in prachtvoll gelben, dem Nitro-anthracen sehr ähnlichen Nadeln krystallisierender Körper. Dieser addiert wiederum 1 Mol. Kaliummethylat, wobei der Körper (IV) entsteht, dessen Vorhandensein aber auch nur indirekt durch das aus ihm mit Natriumhypobromit entstehende Brom-nitro-anthron-dimethylacetal (V) erwiesen ist:

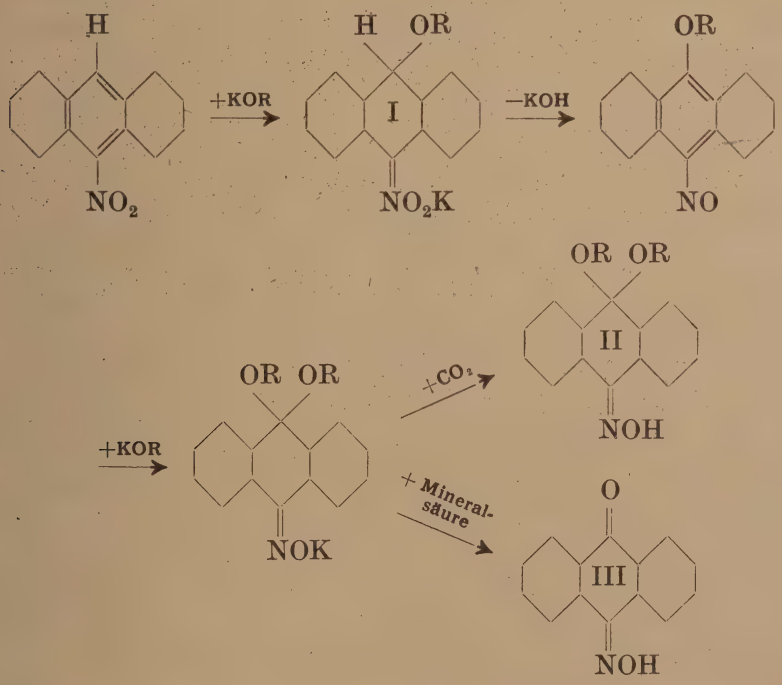



[1]) Battegay und Brandt, Bl. [4] **31**, 910 (1922).
[2]) Liebermann und Landshoff, B. **14**, 467 (1881).
[3]) Meisenheimer und Connerade, A. **330**, 146 (1904).
[4]) A. G. Perkin, Soc. **59**, 634 (1891).
[5]) Meisenheimer, A. **323**, 205 (1902). — Meisenheimer und Connerade, A. **330**, 133 (1904).



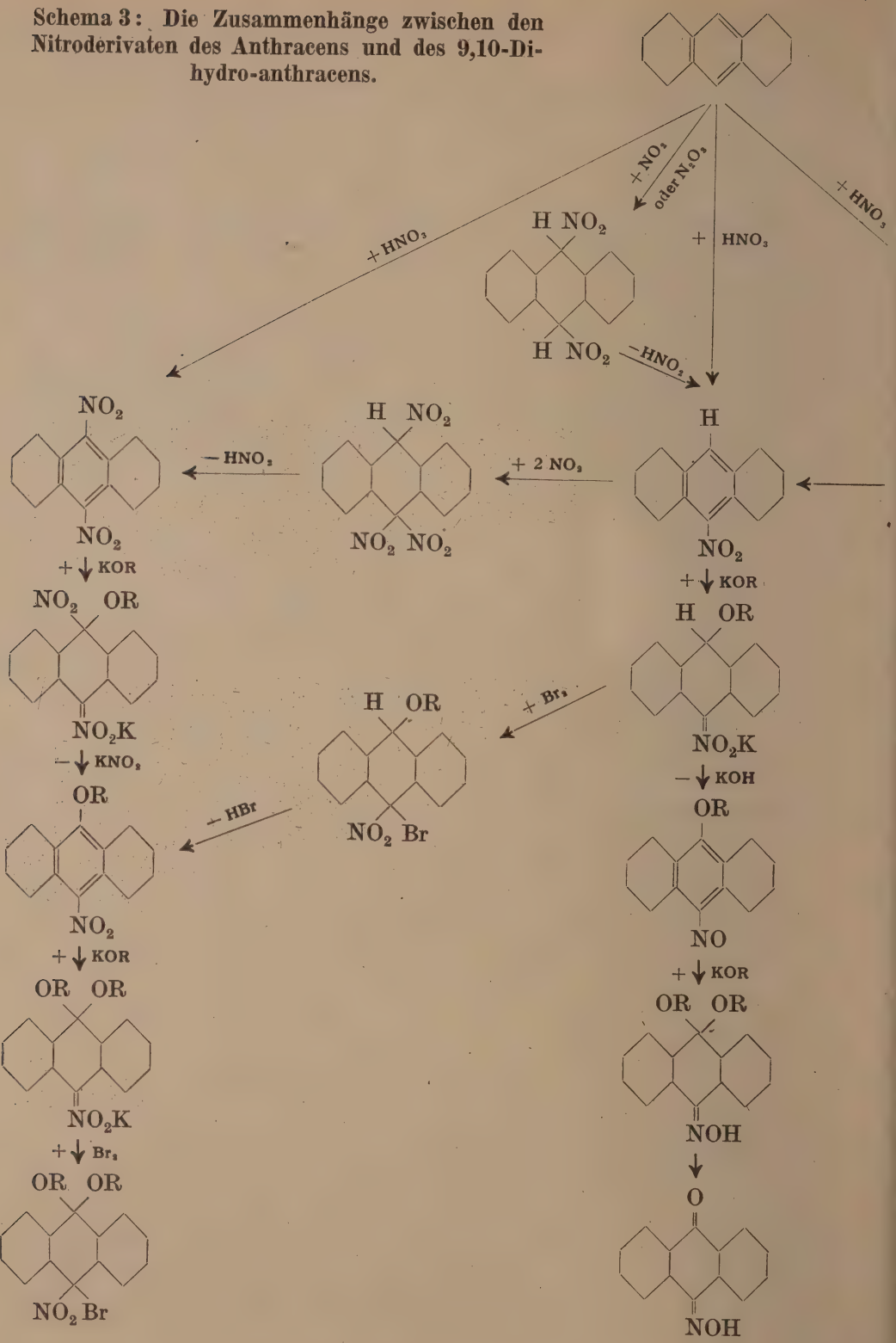

Zum Nitro-anthranoläther gelangt man ebensogut vom Dinitro-anthracen, welches gleichfalls 1 Mol. Kaliummethylat addiert und dabei über ein hypothetisches, leicht Kaliumnitrit abspaltendes Produkt den Nitro-anthranoläther liefert.

Es ist oben erwähnt worden, daß beim vorsichtigen Behandeln des Mononitro-anthracens mit alkoholischer Kalilauge die Entstehung der Verbindung (I) nachgewiesen werden kann. Kocht man dagegen Nitro-anthracen mit 7—8%igen alkoholischem Kali und fällt darauf mit Kohlensäure, so erhält man in sehr guter Ausbeute *Anthrachinon-oxim-dimethylacetal* (II). Die Bildung dieser Verbindung hat man sich nach Meisenheimer folgendermaßen zu denken:




Weniger gut entsteht in analoger Weise das Diäthyl-acetal. Auch das Methyl-äthyl-acetal ist von Meisenheimer und Connerade dargestellt worden und zwar sowohl aus Methylsalpetersäure-anthracen-kali und äthylalkoholischem Kali als auch aus Äthylsalpetersäure-anthracen-kali und methylalkoholischem Kali. Die Acetale sind nur beim Ansäuern der Oxim-Kalisalze mit Kohlensäure zu fassen. Fällt man dagegen die Lösung mit Mineralsäuren, so entsteht gleich *Anthrachinon-oxim* (III oben). Dieses wie sein Dimethylacetal sind durch Äther und Acetate näher charakterisiert worden.

**Schema 3: Die Zusammenhänge zwischen den Nitroderivaten des Anthracens und des 9,10-Dihydro-anthracens.**



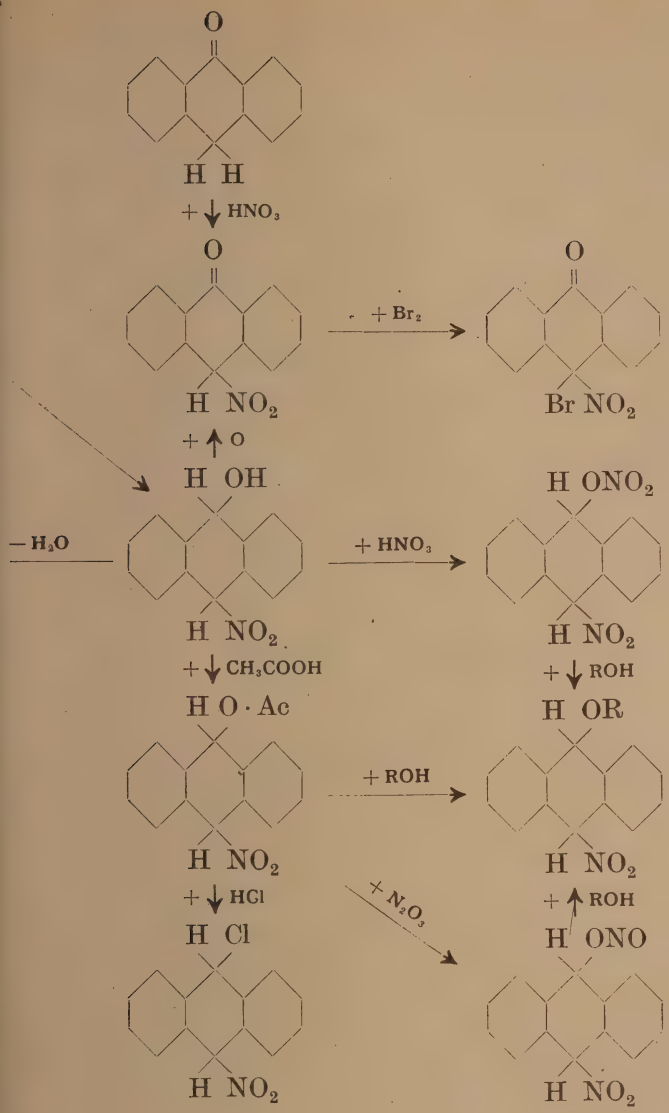
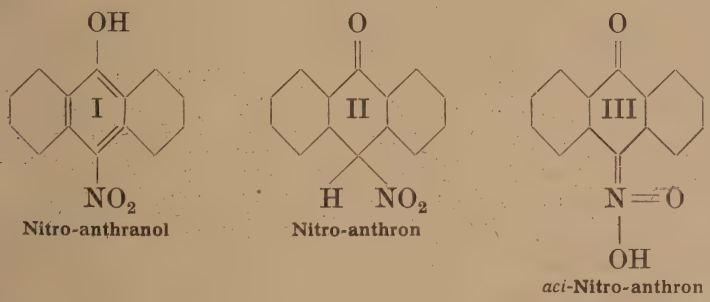

O
H H
+ HNO3
O
+ Br2
O
H NO2
Br NO2
+ O
H OH
H ONO2
− H2O
+ HNO3
H NO2
H NO2
+ CH3COOH
+ ROH
H O · Ac
H OR
+ ROH
H NO2
H NO2
+ HCl
+ N2O3
+ ROH
H Cl
H ONO
H NO2
H NO2

Tabelle 12. **Nitroderivate des Anthracens und des 9,10-Dihydro-anthracens.**

| | Schmelzpunkt | Farbe | Autor |
|---|---|---|---|
| 9-Nitro-anthracen („Nitroso-anthron") | 146° | gelb | Liebermann u. Lindemann, B. **13**, 1584. — Dimroth, B. **34**, 219 |
| | 145—146° | | Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 133 |
| 9,10-Dinitro-anthracen („Nitro-nitroso-anthron") | 292° | gelb | Perkin, Soc. **59**, 637 |
| | 294° | | Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 133 |
| 9,10-Dinitro-9,10-dihydro-anthracen („Untersalpetersäure-anthracen") | 194° | farblos | Liebermann u. Lindemann, B. **13**, 1584. — Meisenheimer u. Connerade, A. **130**, 133 |
| 9,9,10-Trinitro-9,10-dihydro-anthracen | 139—140° (Zers.) | farblos | Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 133 |
| 9-Nitro-10-oxo-9,10-dihydro-anthracen (Nitro-anthron) | 148° (Zers.) | farblos | Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 133 |
| aci-Nitro-anthron | unscharf | rot | Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 133 |
| Nitro-anthron-dimethyl-acetal | 135° (Zers.) | farblos | Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 133 |
| 9-Nitro-10-methoxy-anthracen (Nitro-anthranol-methyläther) | 156° | gelb | Meisenheimer, A. **323**, 205 |
| 9-Nitro-10-äthyl-anthracen | 135° | gelb | Liebermann u. Landshoff, B. **14**, 467. — Meisenheimer u. Connerade, A. **130**, 133 |
| 9,9,10-Trinitro-10-äthyl-9,10-dihydro-anthracen | 136° (Zers.) | farblos | Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 133 |
| 9-Nitro-9-äthyl-10-oxo-9,10-dihydro-anthracen (Nitro-äthyl-anthron) | 102° | farblos | Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 133 |
| 9-Nitro-10-äthyl-10-oxy-9,10-dihydro-anthracen (Nitro-äthyl-dihydro-anthranol) | 166° (Zers.) | farblos | Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 133 |
| 9-Nitro-10-oxy-9,10-dihydro-anthracen (Nitro-dihydro-anthranol) | existiert nicht in freiem Zustande | | Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 133 |
| Nitro-dihydro-anthranol-chlorid | ca. 163° | farblos | Dimroth, B. **34**, 219 |
| „ „ „ -acetat | 120° (Zers.) | farblos | Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 133 |
| „ „ „ -nitrit | 125° (Zers.) | farblos | Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 133 |
| „ „ „ -nitrat | 78—79° (Zers.) | farblos | Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 133 |
| „ „ „ -methyläther | 183° (Zers.) | farblos | Perkin, Soc. **59**, 648 |
| | 180—183° (Zers.) | | Meisenheimer, A. **323**, 505 |
| „ „ „ -äthyläther | ca. 160° (Zers.) | farblos | Perkin, Soc. **59**, 642 |
| „ „ „ -propyläther | 92° | farblos | Perkin u. Mackenzie, Soc. **61**, 866 |
| „ „ „ -isobutyläther | 121° (Zers.) | farblos | Perkin u. Mackenzie, Soc. **61**, 867 |
| „ „ „ -benzyläther | 138° (Zers.) | farblos | Perkinu.Mackenzie,Soc,**61**,871 |

| | Schmelzpunkt | Farbe | Autor |
|---|---|---|---|
| *ms*-Nitro-1-chlor-anthracen | 196° | gelb | Barnett u. Matthews, Rec. 43, 530 |
| *ms*-Nitro-2-chlor-anthracen | 185° | gelb | Barnett u. Matthews, Rec. 43, 530 |
| *ms*-Nitro-1,5-dichlor-anthracen | 208° | gelb | Barnett u. Matthews, Rec. 43, 530 |
| *ms*-Nitro-1,8-dichlor-anthracen | 203° | gelb | Barnett u. Matthews, Rec. 43, 530 |

Besondere Beachtung unter den besprochenen *ms*-Nitrokörpern verdient das *Nitro-anthron*. Es existiert nach Meisenheimer[1]) in zwei Formen einer roten (III) und einer weißen (II) Die Struktur eines Nitro-anthranols (I) kommt deshalb keiner der beiden Formen zu, weil alle Stoffe vom Typus I gelb gefärbt sind

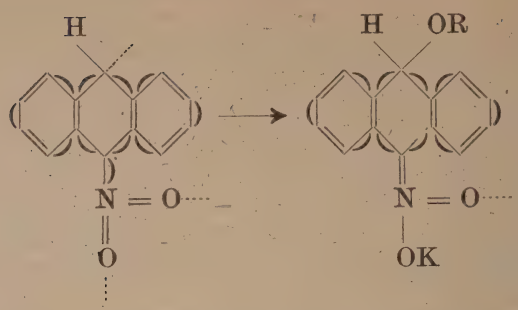



Nitro-anthranol — Nitro-anthron — *aci*-Nitro-anthron

Man erhält die labile Form in prächtig roten Nadeln, wenn man sofort nach dem Ansäuern der Lösung von Nitro-anthron in Alkali ausäthert und die gelbe Ätherlösung mit Gasolin fällt. Nach Hantzsch und Korczynski[2]) macht man besser erst das Ammonsalz im Äther, zersetzt dann unter Kohlensäure mit Chlorwasserstoff, worauf die gelbe Lösung beim Verdunsten fast immer die rote Form hinterläßt. Je schneller man aber abdampft, je besser man dabei kühlt und Feuchtigkeit ausschließt, um so mehr entsteht nebenher eine kanariengelbe dritte Modifikation, die sich schon beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zur roten und dann zur weißen Form isomerisiert. In Lösung vermutet Hantzsch nur die gelbe Form, weil die ätherischen Lösungen rein gelb gefärbt sind. Die gelbe Form dürfte die Struktur I besitzen.

Die im Vorstehenden mehrfach (beim Nitro-anthracen, Dinitro-anthracen, Nitro-anthranoläther, Nitroso-anthranoläther) angenommene Addition der Elemente des Kaliummethylats über 3 konjugierte Doppelbindungen hinweg mag auf den ersten Blick befremdlich erscheinen, doch ergibt sich vom Standpunkte der Thieleschen Theorie eine plausible Erklärung[3]):

[1]) Meisenheimer und Connerade, A. **330**, 153 (1904).
[2]) Hantzsch und Korczynski, B. **42**, 1216 (1909).
[3]) Meisenheimer, A. **323**, 211 (1902).



Über den allgemeinen Charakter der *ms*-Nitro-derivate wäre folgendes zu sagen. *Die einfachen Nitro-derivate*: Mononitro-anthracen, Dinitro-anthracen und Nitro-äthyl-anthracen sind sehr stabile, gelb gefärbte und schön krystallisierende Substanzen. Auch die *Derivate des Dihydro-anthracens*: Dinitro-dihydro-anthracen und Trinitro-dihydro-anthracen sind ziemlich stabil. Sie sind nicht gefärbt.

Mit alkoholischer Kalilauge erleidet die *erste* Gruppe von Verbindungen keine Verseifung, sondern die Elemente des Kalium-methylats addieren sich an 1 Molekül des Nitrokörpers. Die entstehenden Kalisalze konnten nur durch Bildung von Bromderivaten nachgewiesen, nicht aber in reinem Zustande isoliert werden. Die Verbindungen der *zweiten* Gruppe, die Hydro-anthracenderivate, spalten unter dem Einfluß von Alkalien oder Pyridin salpetrige Säure ab (obwohl sie *wahre Nitrokörper*, keine Salpetrigsäure-ester sind) und gehen in 9-Nitro-anthracen bzw. 9,10-Dinitro-anthracen über.

Das Nitro-dihydro-anthranol zeigt die bei allen Hydro-anthranolen wiederzufindende Tendenz, Wasser abzuspalten in so hohem Maße, daß es nicht als freie Verbindung gefaßt werden kann. Weit geringer ist diese Neigung schon bei seinem *ms*-Äthylderivat und bei seinem 1,8-Dichlorderivat.

Eine Nitrogruppe in *ms*-Stellung ist ziemlich leicht durch Halogen zu verdrängen; so gibt 9-Nitro-anthracen mit Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff unter Entweichen von $NO_2$-Dämpfen 9,10-Dibrom-anthracen[1]).

## 6. Anthracen-sulfosäuren.

### Darstellung.

Für die Gewinnung der Anthracensulfosäuren kommen in Frage

1. Die Reduktion von Anthrachinonsulfosäuren
   a) mit Jodwasserstoff,
   b) mit Zinkstaub und Ammoniak,
   c) mit Natriumamalgam und Wasser.
2. Die direkte Sulfierung des Anthracens
   a) mit konzentrierter Schwefelsäure,
   b) mit Schwefelsäure von 55—66 Bé. bei Temperaturen über 100°,
   c) mit Chlorsulfonsäure oder rauchender Schwefelsäure in Eisessig,
   d) mit Chlorsulfonsäure in Pyridin.

Bei der Sulfierung des Anthracens ist das Ergebnis sehr von den Bedingungen abhängig, unter denen man arbeitet. So erklären sich die vielen, auch heute noch nicht definitiv beseitigten Widersprüche in der diesbezüg-

[1]) Barnett, Cook und Grainger, Soc. 121, 2059 (1922).

lichen Literatur. Bei der Leichtigkeit, mit der sich Anthracen sulfieren läßt, ist es nicht verwunderlich, daß es lange Zeit nicht glücken wollte, die Monosulfosäuren in erheblicher Menge zu erhalten. Kennt man nun auch heute die Bedingungen, unter denen vorwiegend Mono- oder Disulfosäuren entstehen, so muß man sich doch fast immer damit begnügen, Gemische der Isomeren zu erhalten, die dann erst zu trennen sind. Im großen hat man sich deshalb auch bis jetzt der unter 1 aufgeführten Methode der Reduktion der entsprechenden Anthrachinon-sulfosäuren bedient.

Diese Reduktion ist zuerst von Liebermann[1]) mit *Jodwasserstoff* und *Phosphor* ausgeführt worden, besonders zur Gewinnung der Monosulfosäuren, weil seine Versuche, durch direkte Sulfierung nach Linkes[2]) Angaben zu ihnen zu gelangen, kein befriedigendes Ergebnis zeitigten. Man darf nicht im geschlossenen Rohr reduzieren, weil sonst bei der zu energischen Einwirkung Sulfogruppen eliminiert werden können, wobei dann 9,10-Dihydro-anthracen entsteht[3]). Aber auch beim Arbeiten im offenen Kolben kann man je nach Stärke der Jodwasserstoffsäure und Einwirkungszeit anthracen-sulfosaures Natrium oder dessen Dihydrid erhalten.

Später gingen Liebermann und seine Schüler[4]) zur Reduktion mit *Zinkstaub* und *Ammoniak* über, die sehr gute Ausbeuten liefert, wenn man nicht versäumt, den Zinkstaub mit Sodalösung auszukochen, weil er reichliche Mengen schwer löslicher Zinksalze enthält. Auch bei dieser Methode muß man vorsichtig reduzieren, denn bei Verwendung von zu starkem Ammoniak kann die Reduktion so heftig werden, daß sogar zwei Sulfogruppen abgespalten werden können[5]). In einem Falle ist die Reduktion auch durch längeres Behandeln mit *Natriumamalgam* und *Wasser* durchgeführt worden[6]).

Bei der direkten Sulfierung ist es, wie erwähnt, viel leichter, Disulfsoäuren zu erhalten als Monosulfosäuren. Linke[7]) gab an, beim Sulfieren des Anthracens zwei verschiedene Monosulfosäuren und aus ihnen durch Kalischmelze zwei verschiedene Anthrole bekommen zu haben, doch gelang es Liebermann[8]) unter den von Linke angegebenen Bedingungen nur, zwei Disulfosäuren, nämlich die 1,5- und die 1,8-Säure zu fassen. Liebermann und v. Rath[9]), wahrscheinlich auch Graebe und Liebermann[10]) konnten zwar geringe Mengen einer Monosulfosäure und zwar der $\alpha$-Verbindung erhalten, als sie bei möglichst niedriger Temperatur sulfierten. Sie verzichteten auf eine Trennung der Salze und destillierten mit Ferrocyankalium, wobei sie ein Destillat bekamen, das *Anthracen-1-nitril* enthielt. Für die Reindarstellung größerer Mengen der Monosulfosäuren hatte sich die direkte Sulfierung unter den bis dahin angewandten Bedingungen als ungeeignet erwiesen, und so kehrte sich Liebermann von dieser Methode ab und der schon geschilderten Reduktion der Anthrachinonsulfosäuren zu, die sehr gute Ausbeuten liefert.

[1]) Liebermann, B. 12, 189 (1879). — Liebermann und Hörmann, B. 12, 589 (1879). [2]) Linke, J. pr. [2] 11, 227 (1875).
[3]) Liebermann, A. 212, 43 (1882).
[4]) Liebermann und Bollert, B. 15, 226, 852 (1882). — Schüler, B. 15, 1807 (1882). — R. E. Schmidt und Tust, B. 37, 70 (1904). — Dienel, B. 38, 2863 (1905). — Lampe, B. 42, 1413 (1909). [5]) Lampe, B. 42, 1413 (1909).
[6]) Liebermann und Bischof, B. 13, 47 (1880).
[7]) Linke, J. pr. [2] 11, 227 (1875). [8]) Liebermann, B. 11, 1610 (1878).
[9]) Liebermann und v. Rath, B. 8, 246 (1875).
[10]) Graebe und Liebermann, B. 1, 187 (1868).

Die Société anonyme[1]) des matières colorantes konnte Liebermanns Ergebnisse nur bestätigen, gab aber an, daß man annehmbare Ausbeuten (bis 60%) der *β-Monosulfosäure* erhält, wenn man mit einer Schwefelsäure von nur 53—66 Bé., aber bei Temperaturen zwischen 110—150° arbeitet. Dasselbe Ergebnis sollte sich auch bei Verwendung von Alkalibisulfaten oder noch einfacher von Rückständen der Salpetersäurefabrikation erzielen lassen[2]). Der Rest des Anthracens ging dabei natürlich in ein Gemisch von Disulfosäuren über. Die Abtrennung der Monosulfosäure wurde nach dem Verdünnen durch Zusatz von Kochsalz bewirkt, wobei das schwerlösliche Natriumsalz der Monosulfosäure ausfiel.

Die Farbwerke vorm. Bayer[3]), die dann später die Sulfierung des Anthracens untersuchten, leugnen die relativ guten Erfolge der im Vorstehenden beschriebenen Methode; sie gaben dafür ein Verfahren an, nach dem ganz überwiegend (80%) Monosulfosäuren entstehen, allerdings ein Gemisch der beiden Isomeren und zwar 50% α- und 30% β-Säure. Das prinzipiell Neue dieses Verfahrens war, die zu heftige Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure nicht durch Herabsetzung der Reaktionstemperatur und nicht durch Verdünnen mit Wasser zu mäßigen, sondern als *Verdünnungsmittel Eisessig*, als *Sulfierungsmittel Chlorsulfonsäure* oder *Oleum von 20% $SO_3$-Gehalt* anzuwenden. Battegay und Brandt[4]) haben in letzter Zeit die Sulfierung des Anthracens mit den von den Farbwerken verwandten Mitteln speziell bei Verdünnung mit Eisessig und mit Pyridin untersucht, und sie haben die Ergebnisse der Farbwerke vollauf bestätigen können. Sie fanden ferner, daß sich das Mengenverhältnis der beiden Isomeren durch Quecksilberzusatz nicht verschieben läßt, daß man aber die Ausbeute an β-Säure auf 1% herabdrücken kann, also überwiegend *Anthracen-1-sulfosäure* erhält, wenn man Anthracen in Gegenwart von mindestens 3,5 Molen Pyridin mit Chlorsulfonsäure bei 150—175° behandelt. Dieses Verfahren ist recht interessant, weil es eine Sulfierung im basischen Medium vorstellt. Battegay und Brandt nehmen in dem Reaktionsgemisch Pyridinhydrochlorid und *Pyridin-anhydrosulfat* an, welch letzteres also den $SO_3$-Überträger darstellt.

Eine Wanderung des Sulfosäurerestes aus der α-Stellung in die β-Stellung beim Erhitzen mit Schwefelsäure, wie sie beim Naphthalin beobachtet worden ist, findet beim Anthracen nicht statt, denn man erhält aus der α-Säure beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 150—180° nur ein Gemisch von 1,5- und 1,8-Disulfosäure, nicht aber von 2,6- und 2,7-Disulfosäure[5]).

Die *Sulfierung von 9,10-Dichlor-anthracen* liefert zwei isomere Sulfosäuren, dagegen entsteht äußerst glatt die 9,10-Dichlor-anthracen-2-sulfosäure, wenn man mit der berechneten Menge Chlorsulfonsäure in Gegenwart eines indifferenten Mediums sulfiert[6]). In Übereinstimmung damit steht

[1]) Soc. St. Denis, DRP. 72226 (1893); Frdl. **3**, 195; 73961 (1893); Frdl. **3**, 196; 76280 (1893); Frdl. **4**, 270.

[2]) Soc. St. Denis, D.R.P. 77311 (1893); Frdl. **4**, 271.

[3]) Bayer, D.R.P. 251695 (1911); Frdl. **11**, 537.

[4]) Battegay und Brandt, Bl. [4] **31**, 910 (1922); Bl. [4] **33**, 1667 (1923).

[5]) Battegay und Brandt, Bl. [4] **33**, 1667 (1923).

[6]) Bad., D.R.P. 260562 (1912); Frdl. **11**, 537; Höchst, D.R.P. 292590 (1914); Frdl. **13**, 381.

die fast ausschließliche Bildung der α-Säure beim Sulfieren in Pyridin bei 150—175°.

Von *Disulfosäuren* konnte Liebermann[1]) bei direkter Sulfierung zwei erhalten, welche wahrscheinlich die 1,5- und die 1,8-Säure sind, wenigstens gehen sie bei der Kalischmelze in 1,5- bzw. 1,8-Dioxy-anthracen über, die sich nach dem Acetylieren zu den Acetaten von Anthrarufin und Chrysazin oxydieren lassen. Liebermann und Boeck[2]) geben aber an, daß man im wesentlichen nur eine Disulfosäure erhält, wenn man Anthracen mit der dreifachen Menge Schwefelsäure so lange auf sehr gelinde erwärmtem Wasserbad behandelt, bis 20—30% des Kohlenwasserstoffes gelöst sind. Bringt man dagegen durch erhöhte Temperatur etwa die Hälfte des Anthracens in Lösung, so erhält man die oben angeführten beiden Disulfosäuren. Drei Disulfosäuren sollen als Nebenprodukt bei der Darstellung der Monosulfosäuren nach dem Verfahren der Société anonyme[3]) entstehen. Eine von ihnen soll sich in überwiegender Menge erzielen lassen, wenn man unter gewissen Bedingungen der Temperatur, Konzentration und Mengen arbeitet[4]).

Aus 9,10-Dichlor- und 9,10-Dibrom-anthracen sind Disulfosäuren erhalten worden, die beim Sulfieren in der Wärme unter Verlust des Halogens leicht in die entsprechende Anthrachinon-disulfosäure übergehen[5]).

Über die *Trennung* der Monosulfosäuren untereinander, der Disulfosäuren untereinander und der Monosulfosäuren von den Disulfosäuren vgl. die Angaben der Farbwerke[6]), von Battegay und Brandt[7]), Liebermann und Boeck[8]), der Société anonyme[9]).

## Eigenschaften und Derivate.

Die freien, sehr starken Säuren selbst kennt man kaum, sondern fast nur ihre Natrium-, Kalium-, Calcium-, Barium-, Zink- und Bleisalze, von denen auch die Alkalisalze in Wasser oft schwer löslich sind. Trennungen der Säuren sind durch fraktionierte Krystallisationen besonders der Natrium-, Barium- und Bleisalze möglich. Beim Verschmelzen mit Kali gehen die sulfosauren Salze in die *Anthrole* über; der Austausch der Sulfogruppe gegen die Hydroxylgruppe erfolgt aber hier schwerer als bei den Anthrachinonsulfosäuren und erfordert dementsprechend höhere Temperaturen. Bei der Destillation mit Kaliumcyanid oder entwässertem Kaliumferrocyanid geben die Salze der Monosulfosäuren die *Nitrile*. Mit Salpetersäure lassen sich die Monosulfosäuren zu *ms*-Nitroderivaten nitrieren[10]).

Phosphorpentachlorid erzeugt die *Sulfochloride*, von denen besonders das der β-Sulfosäure durch bemerkenswerte *Stabilität* ausgezeichnet ist, verträgt es doch kurzes Kochen mit Wasser, ohne sich zu zersetzen[11]). Erhitzt

---

[1]) Liebermann, B. **11**, 1610 (1878); **12**, 182 (1879).
[2]) Liebermann und Boeck, B. **11**, 1613 (1878). — Liebermann, B. **12**, 182 (1879). [3]) Soc. St. Denis, D.R.P. 72226 (1893); Frdl. **3**, 195.
[4]) Soc. St. Denis, D.R.P. 76280 (1893); Frdl. **4**, 270.
[5]) W. H. Perkin, A. **158**, 319 (1871). — Graebe und Liebermann, A. **160**, 137 (1871). [6]) Bayer, D.R.P. 251695 (1911); Frdl. **11**, 537.
[7]) Battegay und Brandt, Bl. [4] **33**, 1667 (1923).
[8]) Liebermann und Boeck, B. **11**, 1613 (1878).
[9]) Soc. St. Denis, D.R.P. 73961 (1893); Frdl. **3**, 196.
[10]) Barnett und Matthews, Soc. **125**, 1079 (1924).
[11]) Heffter, B. **28**, 2258 (1895).

man es mit Wasser auf 140°, so entsteht die Sulfosäure. Mit den verschiedenen Aminen gehen die Sulfochloride in die Sulfamide, -anilide, -phenylhydrazide usw. über[1]). Von der technisch wichtigen β-Sulfosäure, die Heffter[2]) eingehender untersucht hat, kennt man außer diesen *Amidderivaten* einige *Ester* und die *Sulfinsäure*, die aus dem Sulfochlorid mit Zinkstaub und Wasser oder mit Natriumsulfit in alkalischer Lösung entsteht. Sie ist eine schwache Säure, die durch Oxydationsmittel (auch Luft) rasch in die Sulfosäure zurückverwandelt wird. Mit Zink und Salzsäure läßt sie sich weiter zum *Mercaptan*, dem β-Anthrathiol reduzieren.

Nicht zu starke *Reduktion* mit Jodwasserstoff und Phosphor führt die sulfosauren Salze in 9,10-Dihydride über, die bei der Kalischmelze keine Oxykörper geben, sondern Zersetzung erleiden[3]). Es sind auch Anthron-sulfosäuren, Anthrahydrochinon-sulfosäuren und Dihydrodianthron-sulfosäuren bekannt geworden[4]). Die Anthracen-disulfosäuren sind auch als *Gerbstoffe* in Vorschlag gebracht worden[5]).

## 7. Anthrole.

Als *Anthrole* bezeichnet man diejenigen Oxy-anthracene, deren Hydroxylgruppen sich in den Seitenkernen befinden. Die *ms*-Oxyderivate (*Anthranole*), also vor allem 9-Oxy-anthracen (Anthranol) und 9,10-Dioxy-anthracen (Anthrahydrochinon) haben wegen ihres von dem der Anthrole gänzlich verschiedenen Charakters und noch anderer Umstände halber ihre Besprechung in einem gesonderten Kapitel gefunden.

### Darstellung.

Man gelangt zu den Oxy-anthracenen hauptsächlich auf zwei verschiedenen Wegen, die den Darstellungsweisen der Amino-anthracene entsprechen:

1. durch Umwandlung anderer Gruppen im Anthracen, in diesem Falle der Sulfogruppe, durch Verschmelzen mit Kali,
2. durch Reduktion der entsprechenden Oxy-anthrachinone, z. B. mit Zinkstaub und Ammoniak, eine wie bei den Aminen seltener angewandte Methode,
3. in den speziellen Fällen des 1,2- und 1,4-Dioxy-anthracens, welche wahre Hydrochinone sind, durch Reduktion der entsprechenden Chinone, zweckmäßig in Gegenwart von Acetanhydrid, wobei die beständigeren Diacetate entstehen.

Die *Kalischmelze*, die besonders von Liebermann und seinen Schülern[6]) häufig angewandt worden ist, muß mit der zirka fünffachen Menge Kali ausgeführt werden und erfordert recht hohe Temperaturen (um 300°). Bei niedrigerer Temperatur kann, falls zwei Sulfogruppen anwesend sind, unter Umständen nur eine von ihnen ausgetauscht werden und so eine Anthrol-

[1]) Heffter, B. 28, 2258 (1895). — Lampe, B. 42, 1413 (1909).
[2]) Heffter, B. 28, 2258 (1895).
[3]) Liebermann, B. 12, 189 (1879).
[4]) Barnett und Matthews, Soc. 125, 1079 (1924).
[5]) Haßler, D.R.P. 306341 (1913); Frdl. 13, 713.
[6]) Liebermann, A. 212, 49 (1882); B. 11, 1610, 1613 (1878); B. 12, 185 (1879). — Liebermann und Hörmann, B. 12, 589 (1879). — Schüler, B. 15, 1807 (1882). — R. E. Schmidt und Tust, B. 37, 70 (1904). — Dienel, B. 38, 2863 (1905).

sulfosäure entstehen[1]). Die abgekühlte Schmelze pflegt man, um die Oxydation besonders der warmen alkalischen Lösungen der Anthrole an der Luft zu vermeiden, nicht erst in Wasser zu lösen, sondern gleich mit Salzsäure zu zersetzen. Durch Kalischmelze wurden gewonnen: α-Anthrol, β-Anthrol, Rufol, Chrysazol, Flavol.

Zur *Reduktion*[2]) der Oxy-anthrachinone muß man greifen, wenn die entsprechenden Anthracen-sulfosäuren schwer zugänglich oder gar nicht bekannt sind, wie im Falle der 2,3-Disulfosäure. Die Eliminierung von *Bz*-Hydroxylgruppen bei Anwendung von Jodwasserstoff, Stannit oder Hydrosulfit ist bei Verwendung von Zinkstaub und Ammoniak anscheinend nicht beobachtet worden. Durch Reduktion der Oxy-chinone wurden gewonnen: Rufol, Chrysazol, Flavol, 2-, 1,2-, 2,3-, 2,6- und 2,7-Dioxy-anthracen. Perkin und Hall[3]) benutzten zur Reduktion der Oxy-anthrachinone (oder auch der Oxy-anthrone) Aluminiumamalgam und Ammoniak, konnten aber damit solche Oxy-anthracene, die mit Zink und Ammoniak keine Anthrone liefern, wie Erythroxyanthrachinon, Anthrarufin, Chinizarin und Purpurin auch nicht in die Oxy-anthracene überführen.

In solchen Fällen können die Äther bisweilen durch amalgamiertes Aluminium und alkoholisches Ammoniak zu Methoxy-anthracenen reduziert werden, wenn auch in mäßiger Ausbeute. 1,2,7-Trimethoxy-anthracen haben Macmaster und Perkin[4]) so gewonnen.

1,2-Dioxy-anthracen kann man durch Reduktion des 1,2-Anthrachinons mit Zink und Essigsäure, mit schwefliger Säure oder mit Stannochlorid und Salzsäure darstellen[5]). Das 1,4-Dioxy-anthracen ist nur als Diacetat bekannt, das durch Reduktion des 1,4-Anthrachinons unter gleichzeitiger Acetylierung gewonnen wurde[6]).

## Eigenschaften und Derivate.

Die Anthrole sind meistens schwach gelb gefärbte Substanzen, die sich in Alkalien (Dioxy-anthracene auch in Ammoniak und warmen Carbonatlösungen) mit meistens gelber Farbe und *grüner* Fluoreszenz, in organischen Mitteln dagegen mit *blauer* Fluoreszenz lösen, die bei einigen Verbindungen eine ungemeine Intensität erreicht.

Die alkalischen Lösungen erleiden an der Luft leicht Oxydation und überziehen sich infolgedessen mit grünschwarzen Häuten; relativ luftbeständig sind die alkalischen Lösungen des 2,3-Dioxy-anthracens[7]). Ganz besonders unbeständig sind naturgemäß die alkalischen Lösungen derjenigen Anthradiole, welche Hydrochinoncharakter haben. So löst sich 1,2-Dioxy-anthracen in Laugen mit kirschroter Farbe, die fast momentan infolge Oxydation in schwarz übergeht[8]). Chrysazol gibt mit schwachen Oxydationsmitteln in alkoholischer Lösung eine schön blaugrüne Färbung[9]).

Durch Oxydation der *Acetate* von Anthrolen und Anthradiolen, also bei geschützter Hydroxylgruppe, gelangt man zu Acetoxy-anthrachinonen,

---

[1]) Schüler, B. **15**, 1807 (1882).

[2]) Lagodzinski, B. **28**, 1533 (1895); A. **342**, 90 (1905). — Lampe, B. **42**, 1413 (1909). [3]) A. G. Perkin und Hall, Soc. **123**, 2029 (1923).

[4]) Macmaster und Perkin, Soc. **1927**, 1306.

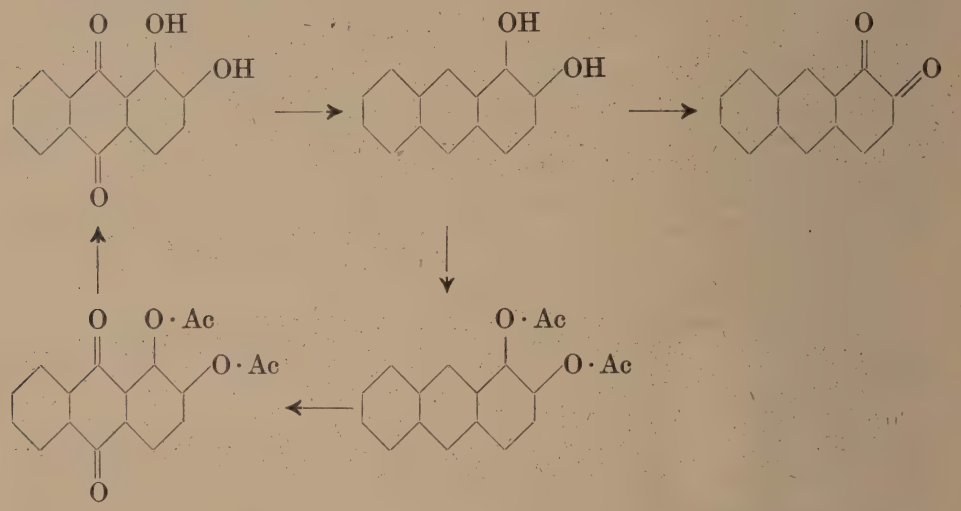
[5]) Lagodzinski, A. **342**, 65 (1905); B. **36**, 4020 (1904).

[6]) Haslinger, B. **39**, 3537 (1906). [7]) Lagodzinski, A. **342**, 90 (1905).

[8]) Lagodzinski, A. **342**, 65 (1905). [9]) Liebermann, B. **12**, 185 (1879).

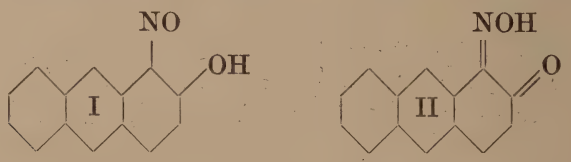
aus denen man durch Verseifung dieselben Oxy-anthrachinone erhält, aus denen die Oxy-anthracene gewonnen werden konnten. Dies gilt für alle sieben bekannten Anthradiole; außerdem lassen sich aber die beiden unter ihnen, die Hydrochinoncharakter haben, nämlich 1,2- und 1,4-Dioxy-anthracen, in freiem Zustande durch Ferrichlorid oder Chromsäure zu den beiden *Chinonen* oxydieren.

Z. B.:




Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der alle Oxy-anthracene veräthert werden[1]). Es genügt, in die alkoholischen Lösungen der Oxykörper kurze Zeit einen Strom von Chlorwasserstoff einzuleiten, um Ausbeuten von 70—80 % zu erzielen[2]). Man kann auch Naphthole auf ähnliche Weise veräthern, wenn auch nicht so leicht und mit schlechterer Ausbeute, kaum dagegen einfache Phenole.

Mit Benzoldiazoniumsalzen geben Anthrole, Anthrol-sulfosäuren und Anthradiole rote bis braune *Azofarbstoffe*, die aber mit den entsprechenden Naphtholderivaten, denen sie sehr ähnlich sind, nicht zu konkurrieren vermögen[3]). Die Anthrole bilden sehr leicht *Nitrosoderivate* (I), die Lagodzinski[4]) aber lieber als die isomeren Chinon-monoxime (II) auffassen möchte, ohne daß bestimmte experimentelle Gründe für diese Formulierung sprächen:



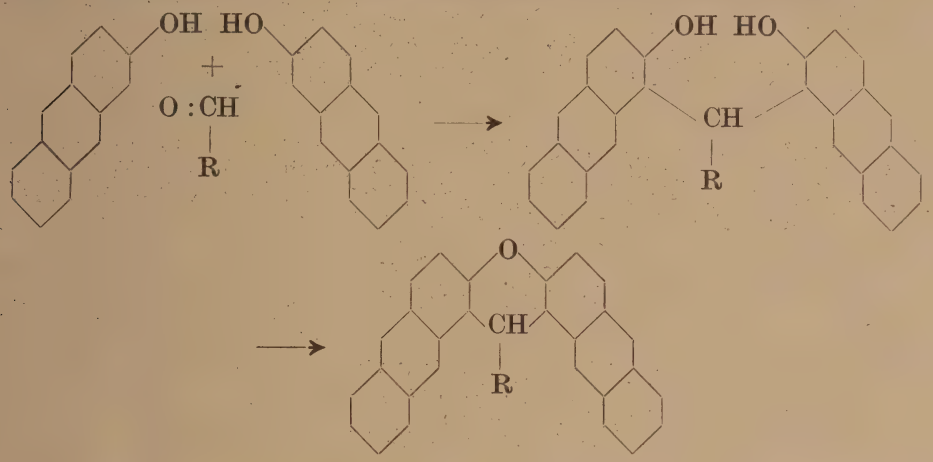

Diese Nitrosokörper entstehen sowohl in wäßrigen Lösungen mit Natriumnitrit und Säuren als auch in alkoholischer Lösung mit Natriumnitrit und Zinkchlorid. In beiden Fällen ist die Ausbeute quantitativ. Sie bilden

[1]) Liebermann und Hagen, B. 15, 1427 (1882). — Lampe, B. 42, 1413 (1909).
[2]) Lampe, B. 42, 1413 (1909).
[3]) Agfa, D.R.P. 21178 (1882); Frdl. 1, 538. — Lagodzinski, B. 39, 1717 (1906).
[4]) Lagodzinski, A. 342, 60 (1905). — Dienel, B. 29, 926 (1906).

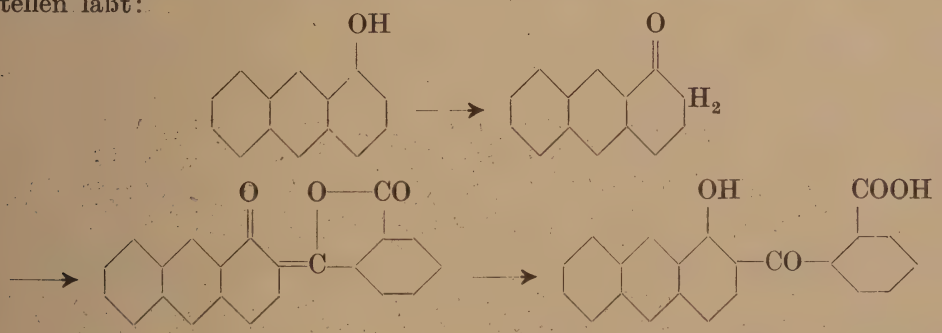
Alkalisalze, Zinksalze und Äther, für deren Formulierung sich gleichfalls die erwähnten beiden Möglichkeiten bieten.

2-Anthrol wird durch Natriumamalgam und Alkohol zum 9,10-Dihydrid reduziert[1]).

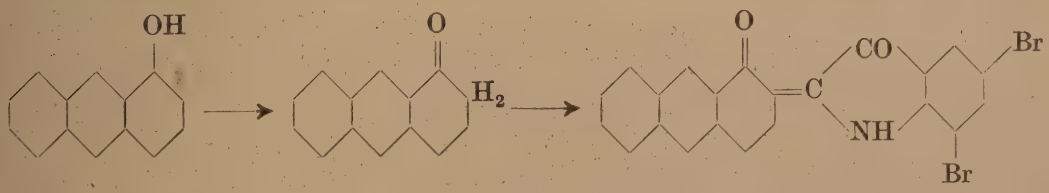
Mit *Aldehyden* läßt sich 2-Anthrol in alkalischer oder saurer Lösung leicht zu 2,2'-Dioxy-1,1'-Di-anthryl-methan bzw. seine $\omega$-Derivaten kondensieren, welche weiterhin zu Xanthenen anhydrisiert werden können[2]):




Manche Reaktionen des 1-Anthrols deuten auf eine *chinoide Form* dieses Körpers. So konnte er von Schaarschmidt[3]) mit Phthalanhydrid zu einer Ketonsäure kondensiert werden, höchstwahrscheinlich über eine *o*-chinoide Anhydroverbindung hinweg, die sich tatsächlich als solche darstellen läßt:




Orthochinoid ist dann auch der indigoide Farbstoff **Alizarinindigo G** (Bayer) gebaut, der aus Dibrom-isatinchlorid und 1-Anthrol entsteht[4]):




[1]) Vgl. Agfa, D.R.P. 21178 (1882); Frdl. 1, 538. — E. Bamberger und Hoffmann, B. 26, 3069 (1893). [2]) Ullmann und Ürményi, B. 45, 2259 (1912).
[3]) Schaarschmidt, B. 49, 381 (1916).
[4]) Bayer, D.R.P. 237199 (1908); Frdl. 10, 524.

Ähnliche Küpenfarbstoffe entstehen auch aus 1-Anthrol und Isatinchlorid[1]) (grünlichblau), 7-Methyl-isatinchlorid (blau), 5,7-Dimethyl-isatinchlorid[2]) (grünlichblau), Brom-$\beta$-naphthisatinchlorid[3]) (grünlichblau), $\beta$-Naphthisatinchlorid[4]) (grau), Methylendioxy-isatin-$\alpha$-chlorid[5]) (blauschwarz).

Tabelle 13.

**Anthrole.**

| Stellung der Hydroxylgruppen | Name | Schmelzpunkt | Schmelzpunkt des Acetats bzw. Diacetats | Schmelzpunkt des Methyläthers bzw. Di- und Trimethyläthers | Schmelzpunkt des Äthyläthers bzw. Diäthyläthers | Bildungsweise[6]) | Autor |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — | 150—153° | 128—130° (Zers.) | 70° | 69° | 1 | Dienel, B. **38**, 2863 |
| | | ca. 152° | | | | 1 | Schmidt u. Tust, B. **37**, 70 |
| 2 | — | 200°(Zers.) | 198° | 175—178° | 145—146° | 1 | Liebermann, A. **212**, 26. — Liebermann u. Hagen, B. **15**, 1427 — Liebermann u. Hörmann, B. **12**, 589 |
| Hydrochinone 1,2 | — | 160—162° | 157° | — | — | 2 | A. G. Perkin u. Hall, Soc. **123**, 2029 |
| | — | 131° (Zers.) | 145° | — | — | 3 | Lagodzinski, A. **342**, 87 |
| 1,4 | — | — | 169° | — | — | 3 | Haslinger, B. **39**, 3537 |
| 1,5 | Rufol | ca. 265° (Zers.) | 198° | 224° | 179° | 2 | Lampe, B. **42**, 1413 |
| | | | 197—199° | | | 1 | Liebermann u. Boeck, B. **11**, 1616 |
| 1,8 | Chrysazol | 225° (Zers.) | | 198° | 139° | 2 | Lampe, B. **42**, 1413 |
| | | ca. 220° | 184° | | | 1 | Liebermann, B. **12**, 186 |
| 2,3 | — | ca. 192° (Zers.) | ca. 155—160° | 204° | — | 2 | Lagodzinski, A. **342**, 104 |
| 2,6 | Flavol | 297° | 260—261° | 255—256° | 230—231° | 2 | A. G. Perkin u. Hall, Soc. **123**, 2029 |
| | | ca. 260 bis 270° (Zers.) | 254—255° | — | 229° | 1 | Schüler, B. **15**, 1807 |
| 2,7 | — | 280—285° (Zers.) | 282° | 216—217° | 192—193° | 2 | A. G. Perkin u. Hall, Soc. **123**, 2029 |
| 1,2,7 | — | — | — | 95° | — | 2 | Macmaster u. Perkin, Soc. **1927**, 1306 |

[1]) Bayer, D.R.P. 237199 (1908); Frdl. **10**, 524. — Friedländer, B. **41**, 772 (1908); M. **30**, 871 (1909).
[2]) Bayer, D.R.P. 241825 (1908); Frdl. **10**, 525.
[3]) Bayer, D.R.P. 241826 (1909); Frdl. **10**, 526.
[4]) Bayer, D.R.P. 241827 (1909); Frdl. **10**, 527.
[5]) Höchst, D.R.P. 246579 (1910); Frdl. **10**, 533.
[6]) 1: Kalischmelze der Anthracen-sulfosäure.
2: Reduktion des Oxy-anthrachinons.
3: Reduktion des zugehörigen Chinons.

## 8. Anthramine.

### Darstellung.

*Primäre Amine.*

Die für die Darstellung aromatischer Amine sonst so häufig anwendbare Methode der Reduktion von Nitrokörpern kommt beim Anthracen nur für das *9-Anthramin* in Frage, weil in den Seitenkernen nitrierte Anthracene nicht bekannt sind. Die Reduktion kann beim *9-Nitro-anthracen*, welches ganz gut zugänglich ist, bewerkstelligt werden

1. durch Stannochlorid und Salzsäure in Eisessig[1]),
2. durch Zinkstaub und Ammoniumchlorid in verdünnt alkoholischer Lösung[2]),
3. durch Zinkstaub, Eisessig, Acetanhydrid und konzentrierte Schwefelsäure; hierbei entsteht gleich das (beständigere) Acetylderivat[3]).

Zur Darstellung der Seitenkern-Anthramine geht man am besten von den *Anthrolen* aus, die sich durch mehrstündiges Erhitzen mit 25%igem Ammoniak auf 200° fast quantitativ in reines Amin überführen lassen[4]). Statt des Ammoniaks kann, obwohl mit weniger gutem Erfolge, Calciumchlorid-Ammoniak[5]) oder Acetamid[6]) angewandt werden, wobei man letzterem zur Unterdrückung der Bildung von Acetylkörper zweckmäßig etwas Calciumoxyd zusetzt. Nicht zu empfehlen ist die Anwendung von Chlorzinkammoniak[7]). Auch 9-Anthramin wurde zuerst durch Erhitzen von Anthron mit Ammoniak dargestellt[8]). Bei Anwendung von Methylamin kann man auf diese Weise das sehr unbeständige *N-Methyl-9-anthramin* erhalten[9]).

Lehrreich ist ein Vergleich der Naphthole mit den Anthrolen hinsichtlich ihrer Tendenz, beim Erhitzen mit Ammoniak in die Amine überzugehen. $\alpha$-Naphthol reagiert schwerer als $\beta$-Naphthol, dieses wiederum schwerer als $\beta$-Anthrol. Auch beim $\alpha$-Anthrol gelingt der Austausch der Gruppen nicht so leicht wie beim $\beta$-Anthrol. Hier beginnt die Reaktion schon bei 150°, und es genügt sogar, einige Stunden im offenen Kolben am Rückflußkühler mit Acetamid zu kochen, um den Austausch der Hydroxylgruppe gegen die Aminogruppe zu bewerkstelligen[10]).

Eine weitere Möglichkeit, zu Anthraminen zu gelangen, liegt in der *Reduktion von Amino-anthrachinonen*, die, wie es scheint, mit Jodwasserstoff und Phosphor durchgeführt werden muß, während bei Anwendung von Zinkstaub und Ammoniak der Stickstoff eliminiert wird[11]).

*Amino-anthrole* sind auf verschiedenen Wegen zugänglich. Man erhält sie

1. durch Reduktion von Nitroso-anthrolen in saurer Lösung mit Stannochlorid und Salzsäure[12]), in alkalischer Lösung mit Natriumsulfid[13]),

---

[1]) Meisenheimer, B. **33**, 3548 (1900). — Meisenheimer und Connerade, A. **330**, 165 (1903). [2]) Dimroth, B. **34**, 220 (1901).
[3]) Meisenheimer und Connerade, A. **330**, 165 (1903).
[4]) Liebermann und Bollert, B. **15**, 852 (1882).
[5]) Pisovschi, B. **41**, 1434 (1908).
[6]) Liebermann und Bollert, B. **15**, 226 (1882). — Dienel, B. **38**, 2862 (1905).
[7]) Liebermann, A. **212**, 56 (1882). [8]) Goldmann, B. **23**, 2522 (1890).
[9]) K. H. Meyer, A. **420**, 133 (1920).
[10]) Liebermann und Bollert, B. **15**, 852 (1882).
[11]) Roemer, B. **15**, 223 (1882); B. **16**, 1631 (1883).
[12]) Lagodzinski, A. **342**, 59 (1905). [13]) Lagodzinski, A. **342**, 59 (1905).

2. durch Reduktion der Oxy-azoverbindungen mit Zink und Salzsäure[1]), besser mit Zink und Ammoniak.

*Diamine* der Anthracenreihe sind bisher nur durch Reduktion von Amino-azoverbindungen mit Zink und Salzsäure dargestellt worden[2]).

Erwähnt sei noch ein 9,10-Di-($\omega$-amino-methyl)-anthracen, das über ein Diphthalimid aus Anthracen und $\omega$-Chlormethyl-phthalimid erhältlich ist[3]).

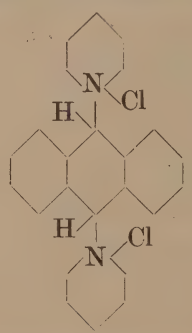
*Sekundäre Amine.*

Sie können mit Leichtigkeit aus den primären Aminen durch bloßes Kochen mit Eisessig während kurzer Zeit erhalten werden[4]). Es sei daran erinnert, daß Diphenylamin aus Anilin bedeutend schwerer, nur durch längeres Erhitzen mit Anilinchlorhydrat entsteht. Beim $\beta$-Naphthylamin kann dagegen schon durch Kochen mit Eisessig Ammoniak abgespalten werden, jedoch nur zu einem kleinen Prozentsatz. $\alpha$-Anthramin spaltet bei dieser Reaktion schwerer Ammoniak ab als $\beta$-Anthramin.

Andere sekundäre Amine, welche neben einem Anthrylrest einen Alkyl-, Phenyl- oder Naphthylrest enthalten, sind nur vom 9-Anthramin bekannt. Padova[5]) erhielt rein aromatische Amine in kleiner Menge beim Erhitzen von Arylaminen mit Anthron, das wahrscheinlich erst nach voraufgegangener *Enolisierung* in Reaktion tritt. Das Methyl-anthranyl- amin erhielt K. H. Meyer[6]) auf entsprechende Weise aus Methylamin und Anthron. Durch Alkylierung des *ms*-Anthramins ließ es sich nicht gewinnen.

*Tertiäre Amine.*

Wenige Vertreter sind auch von solchen Aminen in der Anthracenreihe bekannt. *N-anthranyl-piperidin* entsteht durch Einwirkung von Piperidin auf Anthracen-dibromid[7]). Eine vom 9,10-Dihydro-anthracen sich ableitende quaternäre Verbindung, das *9,10-Dihydro-anthracen-9,10-dipyridiniumdichlorid*:




bildet sich ohne wesentliche Nebenprodukte, wenn Chlor in Gegenwart von Pyridin unter guter Kühlung auf Anthracen wirkt[8]).

[1]) Lagodzinski, B. **39**, 1717 (1906); A. **342**, 59 (1905)
[2]) Pisovschi, B. **41**, 1434 (1908).
[3]) I. G., D.R.P. 442774 (1925).
[4]) Bollert, B. **16**, 1635 (1883). — Dienel, B. **38**, 2862 (1905).
[5]) Padova, C. r. **149**, 217 (1909).
[6]) K. H. Meyer, A. **420**, 133 (1920).
[7]) Barnett, Cook und Matthews, Rec. **44**, 217 (1925).
[8]) Bad., D.R.P. 381180 (1921); Frdl. **14**, 836.

### Eigenschaften und Derivate.

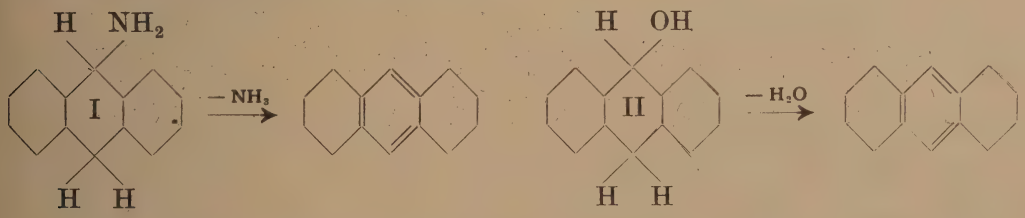
Wie Anthranol vor den Anthrolen, so ist auch *9-Anthramin* vor den übrigen Anthraminen durch ziemliche *Unbeständigkeit* ausgezeichnet. Diese Unbeständigkeit steigt bei Anwesenheit zweier Aminogruppen in *ms*-Stellung in dem Maße, daß ein 9,10-Diamino-anthracen nicht existenzfähig zu sein scheint, während man Diamine mit nur in den Seitenkernen befindlichen Aminogruppen sehr wohl kennt. Man beachte auch hier die Analogie zu den Oxyverbindungen: *Bz*-Dioxy-anthracene sind sehr beständig, Anthranol ist unbeständig, Anthrahydrochinon außerordentlich unbeständig.

Alle Anthramine sind sehr schwache Basen; der Unterschied zwischen der Basizität eines Anthramins und eines Naphthylamins ist größer als der zwischen Naphthylamin und Anilin[1]). Sie lösen sich kaum beim Kochen mit starker Salzsäure, besser beim Kochen mit verdünnter Salzsäure; beim Abkühlen fallen aus solchen Lösungen die Chlorhydrate. Besser erhält man die Chlorhydrate durch Einleiten trockenen Chlorwasserstoffes in die ätherischen Lösungen der Amine. Durch Wasser werden die Chlorhydrate sofort hydrolysiert. Die Isonitril- und Senfölreaktion fehlen bei den Anthraminen[1]).

Alle Anthramine bilden leicht Mono-acetylderivate, das 9-Anthramin auch ein Diacetylderivat. Die Acetyl-anthramine lassen sich glatt zu den Acetyl-amino-anthrachinonen oxydieren. Charakteristisch für die Anthramine ist die Leichtigkeit, mit der sie unter Austritt von Ammoniak in die sekundären Amine übergehen.

Die Anthramine besitzen sämtlich eine *gelbe Farbe*; die grüne Fluoreszenz, die ihren Lösungen eigen ist, schlägt beim Acetylieren in Blau um; bei der Salzbildung wird sie vollkommen vernichtet.

Mit Natrium-amalgam und Alkohol sind die Anthramine leicht zu den 9,10-Dihydroderivaten zu reduzieren[2]). Das 9-Amino-9,10-dihydro-anthracen (I) bildet ein gegen Wasser beständiges Chlorhydrat; es zeigt ferner, in vollkommener Analogie zu der entsprechenden Oxyverbindung, dem Dihydro-anthranol (II), die Eigentümlichkeit, beim Kochen mit Wasser quantitativ Ammoniak abzuspalten[3]).



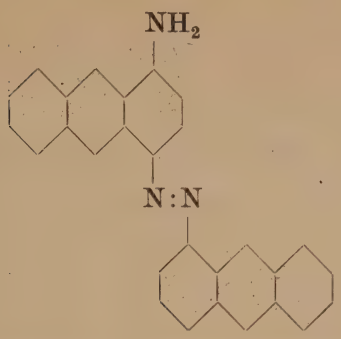

Die Amino-anthrole und Diamine der Anthracenreihe lassen sich sehr leicht mit Ferrichlorid zu den entsprechenden Chinonen (1,2- und 1,4-Anthrachinon) oxydieren[4]). Die Anthramine scheinen *diazotierbar* zu sein, Pisovschi[5]) berichtet wenigstens über ein aus α-Anthramin-chlorhydrat nnd Amylnitrit erhaltenes Amino-azo-anthracen:

---

[1]) Liebermann und Bollert, B. **15**, 226 (1882).
[2]) Goldmann, B. **23**, 2522 (1890). — Roemer, B. **16**, 1631 (1883).
[3]) Goldmann, B. **23**, 2522 (1890).
[4]) Pisovschi, B. **41**, 1434 (1908). — Lagodzinski, A. **342**, 59 (1905); B. **39**, 1717 (1906). [5]) Pisovschi, B. **41**, 1434 (1908).

Tabelle 14. Anthramine.

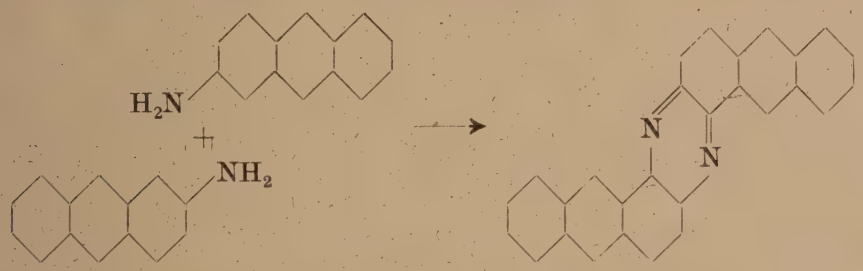
| | Schmelzpunkt | Fluoreszenz der Lösung | Autor | Derivat | Schmelzpunkt | Fluoreszenz der Lösung | Autor |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1-Amino-anthracen | 119° | grün | Pisovschi, B. 41, 1434 | Acetyl- | 198° | blau | Dienel, B. 38, 2862 |
| 2-Amino-anthracen | 236—237° | grün | Liebermann u. Bollert, B. 15, 226 | Acetyl- | 240° | blau | Liebermann u. Bollert, B. 15, 226 |
| | 238° | | Roemer, B. 15, 224 | Formyl- | 242° | blau | Bollert, B. 16, 1635 |
| 9-Amino-anthracen | 145—150° | grün | Meisenheimer u. Connerade, A. 330, 165 | Acetyl- | 273—274° | blau | Meisenheimer u. Connerade, A. 330, 165 |
| | | | | Diacetyl- | 159° | | Goldmann, B. 23, 2524 |
| 1,4-Diamino-anthracen | sehr zersetzl. | — | Pisovschi, B. 41, 1434 | Diacetyl- | 322° | blau | Pisovschi, B. 41, 1434 |
| 1,5-Diamino-anthracen (?) | — | — | Lampe, B. 42, 1413 | — | — | — | — |
| 2,6-Diamino-anthracen | ca. 275° | — | Zitscher u. Rath, A. P. 1028521 | — | — | — | — |
| 1,1'-Dianthryl-amin | 204° | — | Dienel, B. 38, 2862 | | | | |
| 2,2'-Dianthryl-amin | > 320° | — | Bollert, B. 16, 1635 | | | | |
| 1-Naphthyl-9-anthranyl-amin | 199—201° | grün | Padova, C. r. 149, 217 | | | | |
| 2-Naphthyl-9-anthranyl-amin | 213° | grün | Padova, C. r. 149, 217 | | | | |
| Phenyl-9-anthranyl-amin | 197—198° | grün | Padova, C. r. 149, 217 | | | | |
| Methyl-9-anthranyl-amin | 90° | grün | K. H. Meyer u. Schlösser, A. 420, 133 | | | | |
| Dimethyl-2-anthryl-amin | 155° | grün | Bollert, B. 16, 1635 | | | | |
| N-Anthranyl-piperidin | 147° | — | Barnett, Cook u. Matthews, Rec. 44, 217 | | | | |
| 1-Amino-2-oxy-anthracen | Zers. ca. 150° | grün | Lagodzinski, A. 342, 59 | Acetyl- | Zers. ca. 220° | blau-grün | Lagodzinski, A. 342, 59 |
| | | | | Triacetyl- | 165° | blau | |
| 1-Amino-4-oxy-anthracen | — | — | Lagodzinski, B. 39, 1717 | — | — | — | — |
| 2-Amino-1-oxy-anthracen | — | — | Dienel, B. 39, 930 | Triacetyl- | 161° | — | Dienel, B. 39, 930 |
| 9-Amino-10-äthyl-anthracen | sehr zersetzl. | grün | Meisenheimer u. Connerade, A. 330, 174 | Acetyl- | 259—260° | blau | Meisenheimer u. Connerade, A. 330, 175 |
| 2-Amino-9,10-dihydro-anthracen | — | — | Liebermann u. Bollert, B. 15, 852. — Bamberger u. Hoffmann, B. 26, 3069 | — | — | — | — |
| 9-Amino-9,10-dihydro-anthracen | 98° | — | Goldmann, B. 23, 2525. — Meisenheimer u. Connerade, A. 330, 168 | — | — | — | — |




Bollert[1]) gibt dagegen an, aus β-Anthramin mit Amylnitrit einen roten Nitrosokörper erhalten zu haben. 2,2′-Dianthrylamin gibt mit Amylnitrit ein die Liebermannsche Nitrosoreaktion zeigendes, rotes *Nitrosamin*[2]).

2-Anthramin addiert sehr leicht Methyljodid[3]). Die aus dem quaternären Jodid mit Silberoxyd entstehende Base geht beim Erhitzen mit Wasser unter Abspaltung von Methylalkohol in Dimethyl-anthramin über.

Bei der *Kalischmelze* werden zwei Moleküle des 2-Anthramins oxydativ verknüpft unter Bildung von 1,2,2′,1′-Anthrazin[4]):




## 9. Anthracen-carbonsäuren.

### Darstellung.

Anthracen läßt sich nur in *meso*-Stellung direkt carboxylieren, und zwar nur einmal. Für die Gewinnung der *Seitenkern-Carbonsäuren* ist man daher entweder auf die *Reduktion der entsprechenden Anthrachinoncarbonsäuren* oder auf den Weg über die *Nitrile* angewiesen.

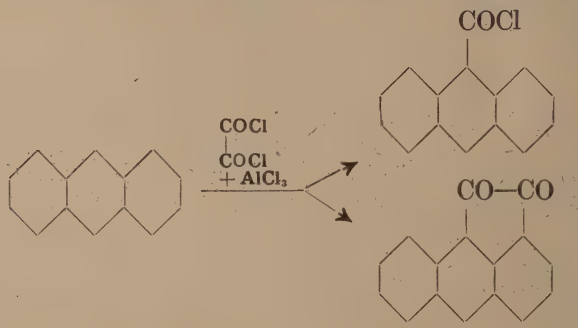
Während es nicht möglich ist, aus Benzol oder Naphthalin und Phosgen Benzoylchlorid bzw. Naphthoylchlorid zu synthetisieren, tritt, wie Graebe und Liebermann[5]) fanden, Anthracen mit Phosgen bei 180° sehr wohl unter Bildung von *9-Anthroylchlorid* in Reaktion. Aus unbekannten Gründen gelang es Linebarger[6]) auch nach Zusatz von Aluminiumchlorid nicht, die Reaktion von Graebe und Liebermann auszuführen. Geht man mit der Temperatur höher, so entstehen steigende Mengen der *10-Chloranthracen-9-carbonsäure* (*ms*-Chlor-anthroesäure); bei längerem Erhitzen auf hohe Tem-

[1]) Bollert, B. **16**, 1635 (1883). [2]) Bollert, B. **16**, 1635 (1883).
[3]) Bollert, B. **16**, 1635 (1883).
[4]) Bayer, D.R.P. 172684 (1905); Frdl. **8**, 340.
[5]) Graebe und Liebermann, B. **2**, 678 (1869). — Behla, B. **18**, 3169 (1885); B. **20**, 701 (1887). — Liebermann, A. **161**, 121 (1872).
[6]) Linebarger, Am. **14**, 602 (1892).

peratur spaltet diese Säure dann Kohlensäure ab, und es findet Bildung von *9,10-Dichloranthracen* statt. Es gelingt nicht, einen zweiten COCl-Rest in das Anthroylchlorid einzuführen. Auf Dihydro-anthracen wirkt Phosgen nur dehydrierend.

Da die Ausbeute an Anthroesäure bei der Phosgenmethode sehr zu wünschen übrig ließ, suchten Liebermann und Zsuffa[1]) eine bessere Methode der direkten Carboxylierung des Anthracens und fanden sie in der Verwendung von Oxalylchlorid. Dieses wirkt, bei 160—170° in Reaktion gebracht, qualitativ wie Phosgen, ergibt aber Ausbeuten von 70—80% an Anthroesäure, während man mit Phosgen nur schwer auf ⅓ dieser Menge kommt. Im übrigen entstehen auch aus Benzol und Naphthalin mit Oxalylchlorid keine Säurechloride, wohl aber mit allen höher kondensierten Systemen, die gewisse leichtbewegliche Wasserstoffatome enthalten, wie Anthracen, Fluoren, Acenaphthen, Inden, Phenanthren, Reten, Chrysen. Eine Ausbeute wie beim Anthracen kann aber bei diesen Kohlenwasserstoffen nie erreicht werden.

Ganz anders ist die Wirkung des Oxalylchlorids bei tiefer Temperatur in Gegenwart von Aluminiumchlorid; unter diesen Bedingungen entstehen nur etwa 30% Anthroylchlorid, daneben aber 60% Aceanthren-chinon:




Die Untersuchung verschiedener Anthracenderivate ergab überall ein entsprechendes Verhalten: 15—25% des Anthracenderivates war in die 9-Carbonsäure, der Rest in das Aceanthrenchinon-derivat verwandelt[2]).

Die anderen Säuren können, wie eingangs angeführt, über die *Nitrile* gewonnen werden, die aber nur durch mehrtägiges Kochen mit alkoholischem Kali zu verseifen sind. Man gewinnt die Nitrile durch Destillation der entsprechenden sulfosauren Alkalien mit Kaliumcyanid oder sorgfältig entwässertem Kaliumferrocyanid[3]). Da man die 9-Sulfosäure nicht kennt, ist Anthracen-9-nitril erst durch die Methode der Nitrilgewinnung von Karrer und Zeller[4]) zugänglich geworden. Man führt nach dieser Methode die Cyangruppe direkt in den Kohlenwasserstoff durch Bromcyan unter Mithilfe von Aluminiumchlorid ein. Unbedingt erforderlich ist dabei ganz frisches Bromcyan. 1,5-Dichlor-anthracen-9-nitril konnten Barnett, Cook und

[1]) Liebermann und Zsuffa, B. 44, 208 (1911).
[2]) Liebermann und Butescu, B. 45, 1213 (1912).
[3]) Liebermann und v. Rath, B. 8, 246 (1875). — Liebermann und Bischof, B. 13, 47 (1880). — Liebermann und Pleus, B. 37, 646 (1904). — Dienel, B. 39, 3232 (1906).
[4]) Karrer und Zeller, Helv. 2, 482 (1919).

Matthews[1]) aus 1,5-Dichlor-anthracen-dibromid-(9,10) durch Erhitzen mit wäßrig-alkoholischem Kaliumcyanid darstellen.

Der bequemste Weg zu Anthracen-carbonsäuren ist aber die *Reduktion der Anthrachinon-carbonsäuren* mit Zinkstaub und Ammoniak. Auf diese Weise sind die verschiedenen Di- und Tricarbonsäuren gewonnen worden[2]).

Die 1,9-Dicarbonsäure entsteht bei vorsichtiger Oxydation des Aceanthrenchinons[3]). Anthracen-1,9-aldehyd-carbonsäure:

befindet sich unter den Produkten der Einwirkung verdünnten Alkalis auf Aceanthren-chinon[4]).

## Eigenschaften.

Die Anthracen-carbonsäuren sind gelb gefärbte, in Lösung blau fluoreszierende Verbindungen, die sich mit Ausnahme der *ms*-Säure, welche leicht in Anthracen und Kohlensäure zerfällt, unzersetzt schmelzen und oft unzersetzt sublimieren lassen. Di- und Tricarbonsäuren mit benachbarten Carboxylgruppen geben beim Sublimieren die orange gefärbten *Anhydride*[5]): ganz besonders leicht, schon beim Stehen in saurer Lösung, bildet ein solches Anhydrid die 1,9-Dicarbonsäure[6]). Aus den alkalischen Lösungen des Anhydrids ist durch Säure wieder die freie Säure fällbar. Ganz analog verhalten sich die Chlorderivate der 1,9-Dicarbonsäure.

Die gelb gefärbten Imide dieser Säuren entstehen aus den Oximen der entsprechenden Aceanthrenchinon-derivate durch Einwirkung von Säuren oder aus den Anhydriden durch Einwirkung von Ammoniak. Bei der Alkalischmelze der Imide oder Oxime entstehen Hydroverbindungen von Farbstoffen, die aus roter Küpe sattgrün färben[7]) (Aceanthrengrün).

Die *Abspaltung von Kohlensäure* aus den einfachen Säuren kann durch Erhitzen der Erdalkalisalze oder der Säuren im Gemisch mit Natronkalk bewirkt werden. Im übrigen sind die Säuren und ihre Derivate durch ziemliche Reaktionsträgheit ausgezeichnet: die *Nitrile* sind sehr schwer, die Amide ziemlich schwer verseifbar, und die *Chloride*[8]), soweit sie untersucht worden sind, gegen Wasser recht beständig. Die *Veresterung*[9]) der 9-Carbonsäure konnte nicht mit Methylalkohol und Salzsäure, sondern nur durch höheres Erhitzen

[1]) Barnett, Cook und Matthews, Rec. **44**, 818 (1925).

[2]) Elbs und Eurich, B. **20**, 1363 (1887). — Elbs, J. pr. [2] **41**, 1, 121 (1890). — Graebe und Blumenfeld, B. **30**, 1118 (1897). — Börnstein, B. **16**, 2609 (1883). — Philipps, Am. Soc. **46**, 2533 (1924). —

[3]) Bad., D.R.P. 280092 (1913); Frdl. **12**, 485.

[4]) Liebermann und Kardos, B. **47**, 1203 (1914).

[5]) Elbs, J. pr. [2] **41**, 1, 121 (1890).

[6]) Bad., D.R.P. 280092 (1913); Frdl. **12**, 485.

[7]) Kardos, D.R.P. 280839 (1913); 282711 (1913); Frdl. **12**, 486; 275220 (1913); 284210 (1913); 278660 (1913); 286096 (1914); Frdl. **12**, 489—491.

[8]) Dienel, B. **39**, 932 (1906). — Börnstein, B. **16**, 2609 (1883).

[9]) Behla, B. **20**, 701 (1887).

## Tabelle 15. Anthracen-carbonsäuren.

| | Schmelzpunkt der Säure | Schmelzpunkt der Chinon-carbonsäure | Bildungsweisen [1]) | Autor |
|---|---|---|---|---|
| Anthracen-1-carbonsäure | 245° | 293—294° (korr.) | 4 | Graebe u. Blumenfeld, B. 30, 1118. — Liebermann u. Pleus, B. 37, 646. — O. Fischer u. Sapper, J. pr. [2] 83, 207 |
| | 246° | | 3 | Weigert u. Kummerer, B. 47, 898 |
| Anthracen-2-carbonsäure | > 280° | 284—285° | 3 | Liebermann u. Bischof, B. 13, 47 |
| | 271—277° | | 3 | Weigert u. Kummerer, B. 47, 898 |
| | 275—276° 280° (korr.) | | 4 | Börnstein, B. 16, 2609 |
| Anthracen-9-carbonsäure | 214° (Zers.) | — | 1 | Graebe u. Liebermann, B. 2, 678 |
| | 217° | | 2 | Liebermann u. Zsuffa, B. 44, 208 |
| | 207° | | 3 | Karrer u. Zeller, Helv. 2, 482 |
| Anthracen-1,3-dicarbonsäure | > 330° | > 330° | 4 | Elbs, J. pr. [2] 41, 25 |
| Anthracen-1,4-dicarbonsäure | ca. 320° | > 300° | 4 | Elbs, J. pr. [2] 41, 30 |
| | 320° (Zers.) | 315—316° (Zers.) | 4 | Phillips, Am. Soc. 46, 2533 |
| Anthracen-1,9-dicarbonsäure | — | — | 2 | Bad., D.R.P. 280092 |
| Anthracen-2,3-dicarbonsäure | 345° | 340° | 4 | Elbs, J. pr. [2] 41, 11 |
| | > 350° | > 350° | 4 | Fairbourne, Soc. 119, 1573 |
| Anthracen-1,2,4-tricarbonsäure | unscharf | > 320° | 4 | Elbs, J. pr. [2] 41, 129 |
| 2-Methyl-anthracen-*ms*-carbonsäure | 197° (Zers.) | — | 2 | Liebermann u. Butescu, B. 45, 1213 |
| 1-Chlor-anthracen-*ms*-carbonsäure | 258° (Zers.) | — | 2 | Liebermann u. Butescu, B. 45, 1213 |
| 2-Chlor-anthracen-*ms*-carbonsäure | 228° | — | 2 | Liebermann u. Butescu, B. 45, 1213 |
| 10-Chlor-anthracen-9-carbonsäure | 258—259° (Zers.) | — | 1, dann chlorieren | Behla, B. 20, 704 |
| 10-Brom-anthracen-9-carbonsäure | 266° (Zers.) | — | 1, dann bromieren | Behla, B. 20, 704 |
| 1,5-Dichlor-anthracen-*ms*-carbonsäure | 205° (Zers.) | — | 2 | Liebermann u. Butescu, B. 45, 1213 |
| 1,8-Dichlor-anthracen-*ms*-carbonsäure | > 270° | — | 2 | Liebermann u. Butescu, B. 45, 1213 |
| *ms*-Nitro-anthracen-1-carbonsäure | 249° (Zers.) | — | 4, dann nitrieren | Barnett, Cook u. Grainger, B. 57, 1775 |
| *ms*-Brom-anthracen-1-carbonsäure | 281—282° (Zers.) | — | 4, dann bromieren | Barnett, Cook u. Grainger, B. 57, 1775 |
| 9,10-Dibrom-anthracen-2-carbonsäure | 335° (Zers.) | — | 4, dann bromieren | Barnett, Cook u. Grainger, B. 57, 1775 |
| 2-Methyl-anthracen-1,9-dicarbonsäure | — | — | 2 | Bad., D.R.P. 280092 |
| 2-Chlor-anthracen-1,9-dicarbonsäure | — | — | 2 | Bad., D.R.P. 280092 |

[1]) 1: Mit Phosgen. 2: Mit Oxalylchlorid. 3: Aus dem Nitril. 4: Aus der Chinon-carbonsäure.

des Silbersalzes mit Methyljodid bewirkt werden; der Ester ist gegen Ammoniak sehr beständig. Beim *Amid*[1]) der 1-Carbonsäure gelang der Hofmannsche Abbau nicht.

Die drei Monocarbonsäuren gehen bei *Belichtung* leicht in Dimere über. Bei der besonders lichtempfindlichen *ms*-Säure muß dabei für Luftabschluß gesorgt werden, wenn man Bildung von Anthrachinin vermeiden will.

Die *Oxydation* mit Chromsäure führt bei *ms*-Anthroesäure naturgemäß zu Anthrachinon, bei den anderen Säuren zu den entsprechenden Chinoncarbonsäuren.

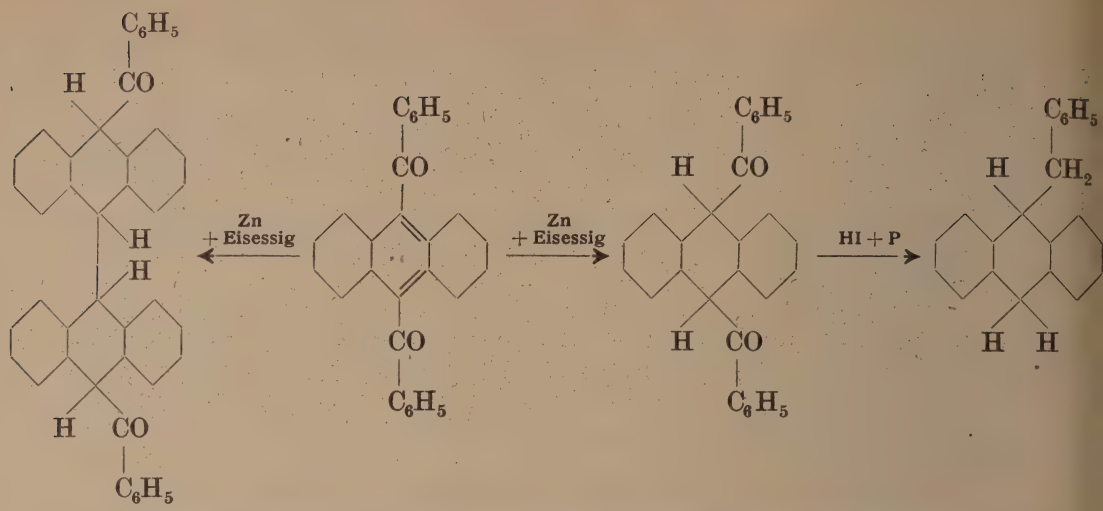
Die 1- und 2-Monocarbonsäuren zeigen einen großen Unterschied bei der Bromierung: während sich letztere dabei wie Anthracen selbst verhält, also nur das 9,10-Dibromderivat gibt, liefert Anthracen-1-carbonsäure ein nicht weiter bromierbares *ms*-Monobromderivat[2]). Auch hier offenbart sich wieder der Einfluß $\alpha$-ständiger Substituenten auf die Reaktivität des Mittelkernes.

### 10. Anthracen-ketone.

Die Ketone der Anthracenreihe können nach der üblichen Methode von Friedel und Crafts bereitet werden, also aus Anthracen und einem Säurechlorid mit Aluminiumchlorid, aus Anthranoläthern auch nach Krollpfeiffer durch Behandlung mit einem Nitril und Aluminiumchlorid in Benzol. Beide Methoden haben bisher nur sehr beschränkte Anwendung in der Anthracenreihe gefunden. Mit der Friedel-Craftsschen Methode sind nur die Benzoyl-anthracene dargestellt worden und zwar drei Monobenzoyl-anthracene von Perrier[3]) und ein Dibenzoyl-anthracen von Lippmann und Keppich[4]). Das Nebenprodukt, das diese Autoren als Tribenzoyl-anthracen ansehen, ist nach Cook[5]) Dibenzoyl-anthracen. Besonders gute Ausbeuten an 9-Benzoylanthracen (vom Schmelzpunkt 148°) erhielten Lippmann und Keppich, als sie dem wasserfreien Aluminiumchlorid ca. 10% Aluminiumhydroxyd zusetzten (vgl. Scholl), unvergleichlich bessere Resultate erzielten Lippmann und Pollak[6]) aber durch Verwendung von Zinkstaub an Stelle des Aluminiumchlorids. Bei einer Reaktionsdauer von 480 Stunden ließ die Entwicklung von Chlorwasserstoff endlich nach, und es konnten 78% der theoretisch möglichen Menge des Ketons isoliert werden. Bequemer läßt sich 9-Benzoyl-anthracen herstellen, indem man Benzoylchlorid bei $-10°$ zu einer Lösung von Anthracen in Nitrobenzol hinzufügt. Die Reaktion geht innerhalb von 5 Minuten vor sich und liefert recht gute Ausbeuten[7]). Auch mit Benzoesäure-anhydrid kann vorteilhaft gearbeitet werden.

*9-Benzoyl-anthracen* (Anthranyl-phenyl-keton, *ms*-Anthraphenon) läßt sich mit Zink und Eisessig zu einem Dihydroderivat reduzieren, das Lippmann und Keppich als 9,10-Dihydrid auffassen, weil keine Hydroxylgruppe nachzuweisen war. Cook[8]) erhielt bei gleicher Reduktion außerdem 10,10'-Dibenzoyl-9,9',10,10'-tetrahydro-dianthranyl, bei Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 9-Benzyl-9,10-dihydro-anthracen:

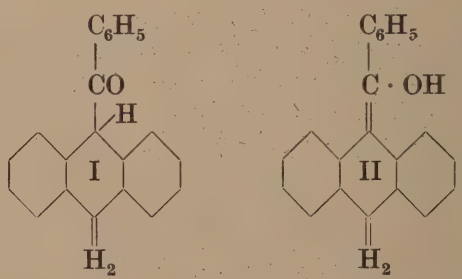
[1]) Graebe und Blumenfeld, B. **30**, 1118 (1897).
[2]) Barnett, Cook und Grainger, B. **57**, 1775 (1924).
[3]) Perrier, B. **33**, 816 (1900).
[4]) Lippmann und Fleißner, B. **32**, 2249 (1899). — Lippmann und Keppich, B. **33**, 3086 (1900). [5]) Cook, Soc. **1926**, 1282, 1677.
[6]) Lippmann und Pollak, B. **34**, 2766 (1901).
[7]) Krollpfeiffer, B. **56**, 2360 (1923). [8]) Cook, Soc. **1926**, 1677.




Schwer werden 10-Benzyl- und 10-Phenyl-9-benzoyl-anthracen reduziert, wahrscheinlich infolge sterischer Hinderung[1]). Ein Oxim konnte auf keine Weise aus Anthraphenon dargestellt werden; Cook erhielt jedoch ein solches aus dem Dihydrid.

*9,10-Dibenzoyl-anthracen* läßt sich mit Zink und Eisessig gleichfalls zu einem 9,10-Dihydrid reduzieren. Mit Jodwasserstoff und Phosphor erhitzt, verliert es jedoch eine Benzoylgruppe und gibt 9-Benzyl-9,10-dihydro-anthracen. Gegen Hydrolyse ist 9,10-Dibenzoyl-anthracen beständiger als 9-Benzoyl-anthracen.

9-Benzoyl-9,10-dihydro-anthracen (I) könnte an sich auch in einer *Enolform* (II) existieren:




In der Tat gelang es, eine solche in Form eines Acetats zu fassen, als das Keton mit Acetanhydrid und dem enolisierend wirkenden Pyridin behandelt wurde[2]). Die freie Verbindung ist nicht erhalten worden, denn bei Verseifung mit alkoholischer Schwefelsäure entstand die Ketoform, während alkoholische Kalilauge 9,10-Dihydro-anthracen lieferte.

9-Benzoyl-anthracen bildet mit Halogenen keine faßbaren Additionsverbindungen, sondern sofort Substitutionsprodukte: die Benzoylgruppe setzt also die Stabilität der Additionsprodukte herab[3]). Auch das mit Stickdioxyd entstehende 9,10-Dinitro-anthraphenon verliert leicht salpetrige Säure, um in 10-Nitro-anthraphenon überzugehen.

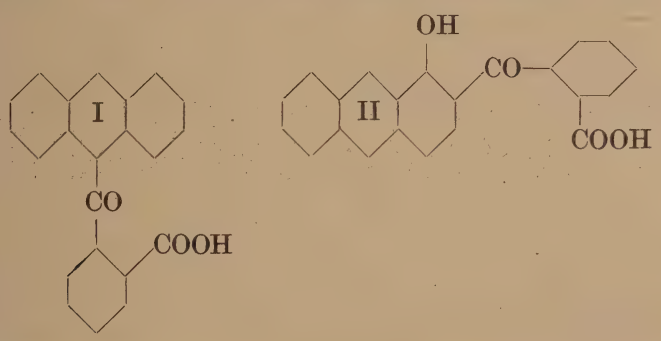
---

[1]) Cook, Soc. **1926**, 2160. [2]) Cook, Soc. **1926**, 1677.
[3]) Cook, Soc. **1926**, 1282. — Vgl. Cook, Soc. **1926**, 2160.

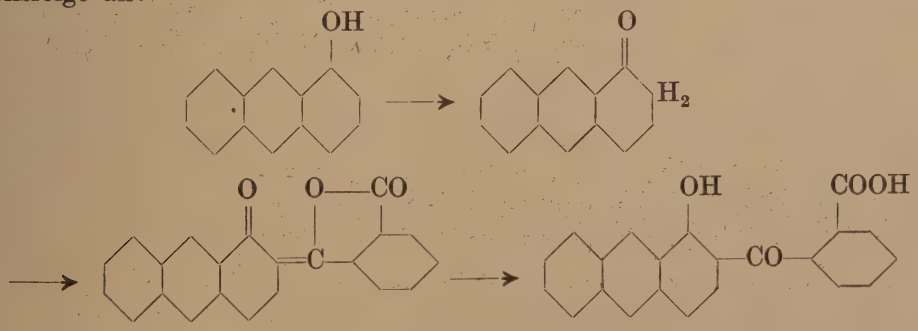
Die über die Ketimide, aber nur bei Verwendung von Benzol und Aluminiumchlorid zu erhaltenden *10-Methoxy-9-anthranyl-ketone* zeigen beim Erhitzen mit Säuren eine so große Tendenz, den Acylrest abzuspalten, wie sie anderweitig wohl kaum beobachtet worden ist[1]). Dementsprechend erhält man bei der Hydrolyse des Methyl-Ketimids nur geringe Mengen oder auch gar kein Keton, während der Rest unter gleichzeitiger Verseifung der Methoxygruppe in Anthron und Essigsäure gespalten wird. Wesentlich beständiger ist das Phenyl-ketimid. Es wird weder durch Kochen mit Wasser noch durch Essigsäure verändert und ist nur durch kalte konzentrierte Schwefelsäure in *9-Benzoyl-anthron* überzuführen. Salzsäure spaltet dagegen gleich in Anthron und Benzoesäure.

Für die leichte Abspaltung der Acylreste in diesen Ketonen ist nicht allein die ja auch sonst eigenartige Reaktionsverhältnisse bedingende *ms*-Stellung verantwortlich, sondern auch die Methoxygruppe, denn *ms*-Anthraphenon spaltet beim Kochen mit Säuren keine Benzoesäure ab. Mit konzentrierter Schwefelsäure wird es jedoch in eine Monosulfosäure und Benzoesäure zerlegt.

Es sind auch *o*-Carbonsäuren von Anthracen-Ketonen bekannt geworden. Sie entstehen aus Anthracen oder Anthrolen und Phthalsäureanhydrid unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid oder Borsäure. Beim Anthracen[2]) greift der Phthaloylrest in *ms*-Stellung ein, es entsteht also *9-Anthroyl-o-benzoesäure* (I), aus 1-Anthrol[3]) aber wird *1-Oxy-2-anthroyl-o-benzoesäure* (II) gebildet:




Bei der zweiten Verbindung nimmt Schaarschmidt folgende Reaktionsfolge an:

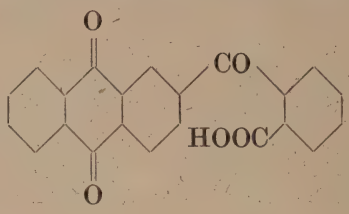



[1]) Krollpfeiffer, B. **56**, 2360 (1923).
[2]) Heller und Schülke, B. **41**, 3627 (1908). — Heller, B. **45**, 665 (1912).
[3]) Schaarschmidt, B. **49**, 381 (1916).

Die Anhydroverbindung läßt sich nachträglich mit Acetanhydrid darstellen.

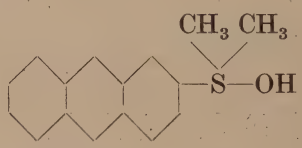
Ein Ringschluß der Ketonsäuren zu Anthrachinonderivaten konnte nicht durchgeführt werden[1]). Konzentrierte Schwefelsäure spaltet Verbindung I in der Hitze ziemlich glatt.

9,10-Dihydro-anthracen vermag übrigens mit Phthalanhydrid zu einem kleinen Teil in 2-Stellung zu reagieren[2]). Man kann dies nachweisen, indem man das Reaktionsprodukt oxydiert, wobei neben Anthrachinon und Phthalsäure das auch anderweitig zugängliche folgende Keton entsteht:




## 11. Schwefelverbindungen des Anthracens.

Nur zwei *Anthrathiole*, nämlich *Anthranyl-mercaptan* und *2-Anthryl-mercaptan*, sind bisher beschrieben worden. Heffter[3]) erhielt die $\beta$-Verbindung aus roher Anthracen-2-sulfinsäure durch Reduktion mit einem gekühlten Gemisch aus Zink und Salzsäure. Sie ist gelb gefärbt, völlig geruchlos und in Laugen und Ammoniak löslich. Mit Blei- und Quecksilbersalzen bilden sich schön gelbe Verbindungen. Aus dem Bleisalz entsteht mit Dimethylsulfat das methylschwefelsaure Salz des *2-Anthryl-dimethyl-sulfoniumhydroxyds*[4]). Die freie Base:




ist gelb, stark alkalisch und blau fluoreszierend.

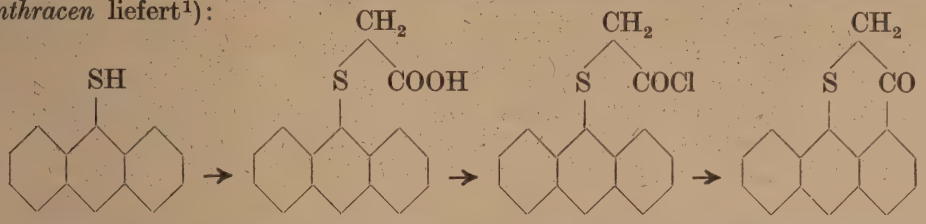
Das *9-Mercaptan* (Anthranyl-mercaptan) erhielten zuerst Petri und Stark[5]) durch Reduktion aus den Produkten, die durch Einwirkung von Schwefelchlorür auf Anthracen bei Temperaturen bis zu 100° entstehen. Am besten wird diese Reduktion mit Natriumsulfid in der Hitze ausgeführt[6]).

Das Mercaptan löst sich auch in der Kälte glatt in Alkali, besteht also sicher zum größten Teil oder ausschließlich aus der *Enolform* (im Gegensatz zum Anthron, vgl. darüber S. 199), womit auch die starke Fluoreszenz der verdünnten Lösungen in Einklang steht. Für die Möglichkeit einer Ketisierung sind nur geringe Anzeichen vorhanden. In alkalischer Lösung oxydiert sich das Mercaptan schon durch Luftsauerstoff rasch zum *Disulfid*. Mit Chloressigsäure läßt sich 9-Thioglykolsäure des Anthracens darstellen, deren

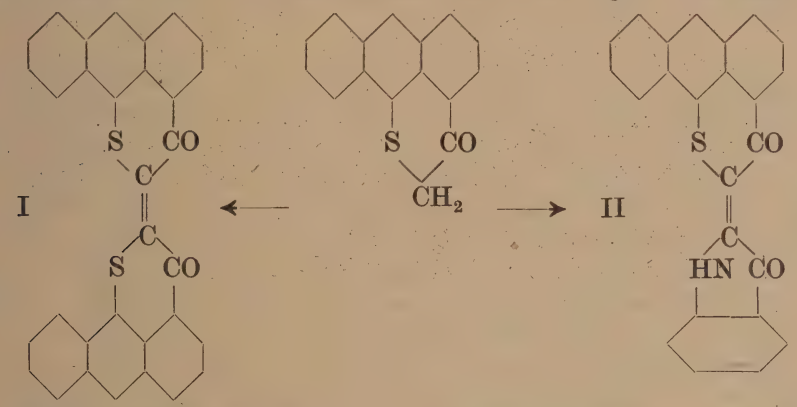
---

[1]) Vgl. Bayer, D.R.P. 298345 (1916); Frdl. 13, 390.
[2]) Diesbach und Chardonnes, Helv. 7, 609 (1924).
[3]) Heffter, B. 28, 2263 (1895).
[4]) Kehrmann und Sava, B. 45, 2898 (1912).
[5]) Petri und Stark, D.R.P. 360608 (1919); Frdl. 14, 834.
[6]) Friedländer und Simon, B. 55, 3969 (1922).

Chlorid bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid ein *Oxy-penthiophenoanthracen* liefert[1]):

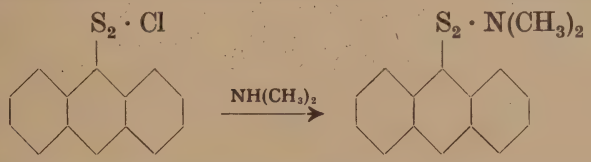



Aus dieser Verbindung lassen sich verschiedene *Indigoide* darstellen. So entsteht bei der Oxydation der Bis-(1,9-anthraceno-penthiophen)-indigo (I), bei der Kondensation mit $\alpha$-Isatin-anilid der thioindigoide Farbstoff II:

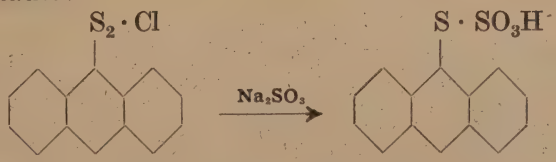



Das als Ausgangsmaterial für Anthranyl-mercaptan oben erwähnte Produkt aus Anthracen und Schwefelchlorür ist *Anthranyl-thiochlorid.* Es entsteht, wie Friedländer und Simon[2]) zeigten, auch schon in der Kälte unter energischer Entwicklung von Chlorwasserstoff aus Chlorschwefel und Anthracen. Lippmann und Pollak[3]), die angeben, unter bestimmten Bedingungen aus denselben Materialien das Dithiochlorid erhalten zu haben, hatten sicher etwas anderes in Händen.

Von Alkalien wird das Chlorid leicht und völlig zersetzt[4]). Mit Aminen erfolgt gleichfalls Reaktion; Dimethylamin gibt z. B. folgendes:



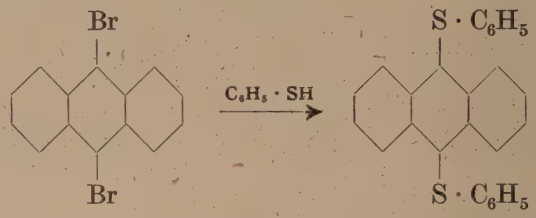

Natriumsulfit erzeugt das Natriumsalz einer recht zersetzlichen Anthranyl-thio-schwefelsäure:




[1]) Friedländer und Simon, B. **55**, 3969 (1922).
[2]) Friedländer und Simon, B. **55**, 3969 (1922).
[3]) Lippmann und Pollak, B. **34**, 2767 (1901).
[4]) Friedländer und Simon, B. **55**, 3969 (1922).

Natriumsulfid reduziert in der Hitze zum Mercaptan.

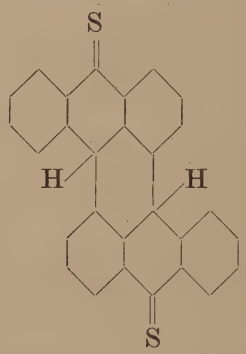
Das *9,10-Dimercaptan* des Anthracens ist noch unbekannt; man erhält es nicht, wenn man Natriumsulfid oder Natriumhydrosulfid auf 9,10-Dibrom-anthracen einwirken läßt. Daß jedoch die beiden Halogenatome durch Schwefel ersetzbar sind, lehrt die Bildung des Anthracen-9,10-diphenyldithioäthers aus 9,10-Dibrom-anthracen und Thiophenol unter Druck[1]):




Das 9,10-Dimercaptan nehmen Heilbron und Heaton[2]) jedoch als Zwischenprodukt für eine ganze Reihe von schwefelhaltigen Anthracenderivaten an, die sie beim Erhitzen von 9,10-Dibrom-anthracen mit Natriumsulfid und Amylalkohol erhielten. Die Existenz eines Teiles der Verbindungen ist jedoch recht unsicher: einige wurden in den meisten Versuchen isoliert, andere nur in wenigen Fällen, wieder andere nur in einem einzigen Falle. Letztere können füglich übergangen werden, wiewohl gerade zu ihnen eine der interessantesten Verbindungen, das Dithio-anthrachinon gehört, angeblich ein roter, bei 176° schmelzender Körper, der sich an der Luft unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzt. Ein Reaktionsschema, das die Autoren aufstellen, sei nebenstehend im Auszuge wiedergegeben.

Von diesen Verbindungen ist das *Dianthranyl-disulfid* zu 30—40 % zu erhalten, wenn mit einem großen Überschuß an Natriumhydrosulfid gearbeitet wird, bis zu 60 % sogar mit Natriumdisulfid[3]). Bei der Reduktion liefert es natürlich Anthranyl-mercaptan.

Mit weniger als einem Äquivalent Natriumhydrosulfid soll ein Dithio-heptacyclen:



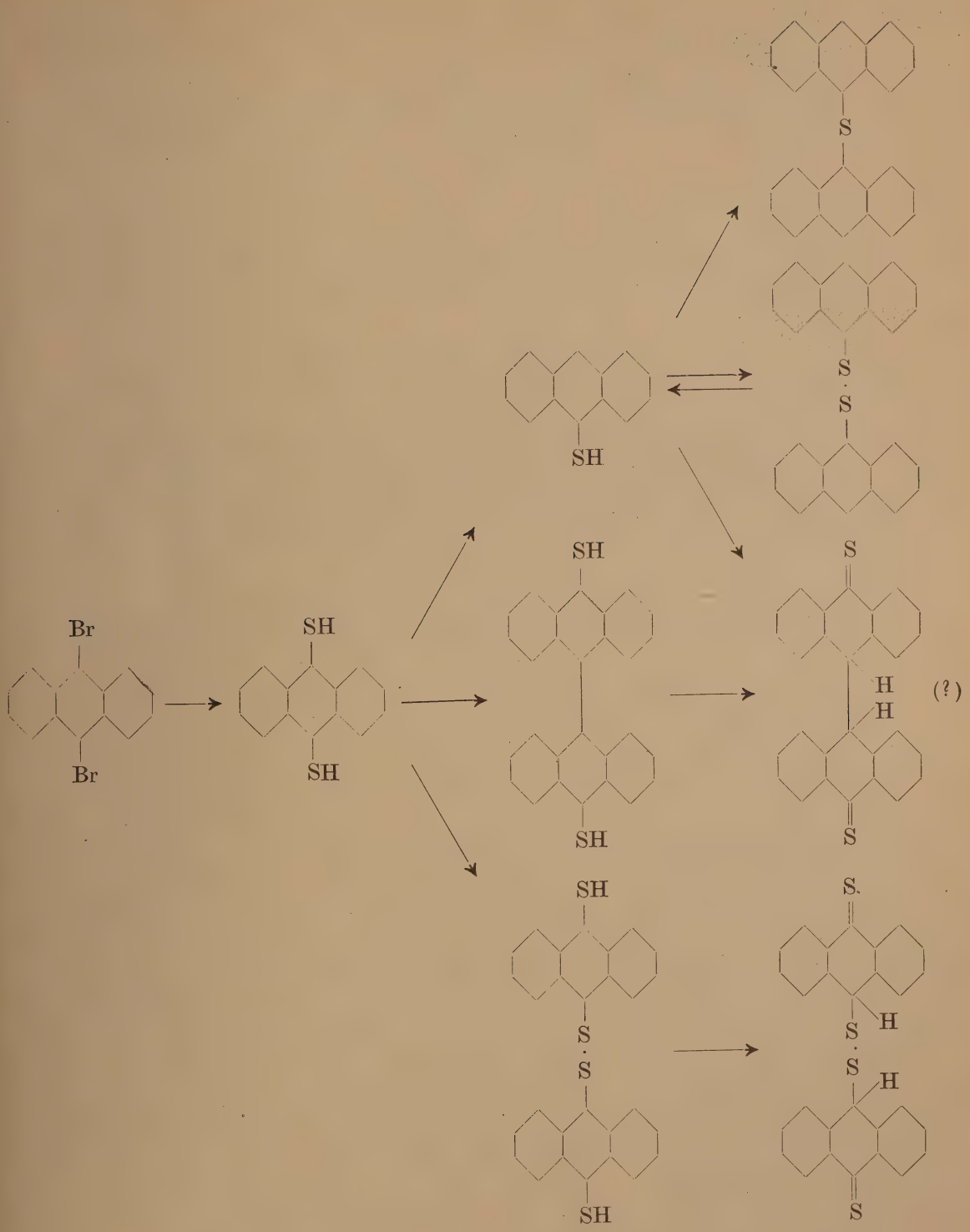

in 80—90 %iger Ausbeute entstehen.

Natriumpolysulfid erzeugt angeblich Dianthranyl-tetrasulfid.

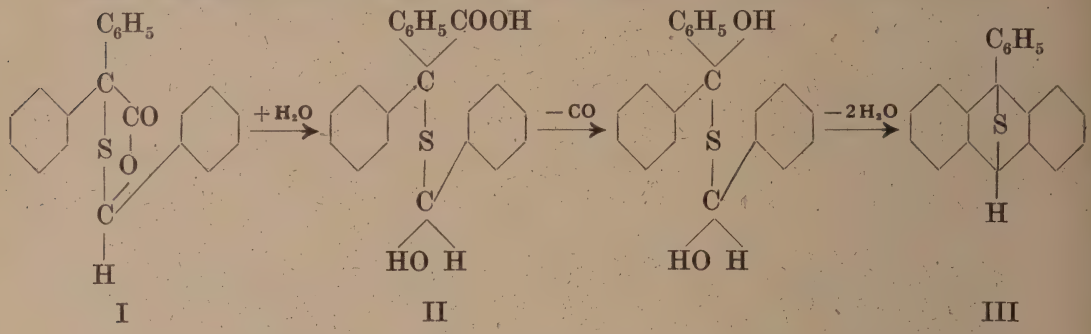
Sehr interessant ist eine Gruppe von Verbindungen, die eine durch ein Schwefelatom gebildete *p*-Brücke zwischen den Kohlenstoffatomen des Mittel-

---

[1]) Heilbron und Heaton, Soc. **123**, 60 (1923).
[2]) Heilbron und Heaton, Soc. **123**, 60 (1923).
[3]) Cooke, Heilbron und Walker, Soc. **127**, 2250.


Br
Br
SH
SH
SH
SH
SH
SH
S
S
S
S
S
S
H
H
(?)
S
S
H
S
S
H
S

kernes enthalten[1]). Man erhält sie, wenn man auf die Benzyliden-ätherester der Thiobenzilsäure (I), bei gewöhnlicher Temperatur konz. Schwefelsäure einwirken läßt, wobei zunächst wahrscheinlich Verseifung zur Oxysäure (II) stattfindet, daraufhin Abspaltung von Kohlenoxyd und schließlich von Wasser unter Bildung von *9-Phenyl-ms-thio-9,10-dihydro-anthracen* (III):




I II III

Bei der Zinkstaubdestillation liefert das Produkt (III) 9-Phenyl-anthracen, während das entsprechende 2-Methylderivat nur 2-Methyl-anthracen, nicht 2-Methyl-9-phenyl-anthracen gibt, wahrscheinlich wegen zu hoher Destillationstemperatur. Die in Formel III wiedergegebene Konstitution wird aus

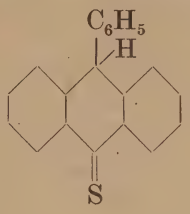
Tabelle 16.

**Schwefelverbindungen des Anthracens.**

| | Farbe | Schmelzpunkt | Autor |
|---|---|---|---|
| 2-Anthryl-mercaptan | gelb | > 220° (Zers.) | Heffter, B. 28, 2263 |
| 9-Anthranyl-mercaptan | orangegelb | 90° | Petri u. Stark, D.R.P. 360608 |
| | | 90—91° | Friedländer u. Simon, B. 55, 3969 |
| 9,9′-Di-anthranyl-sulfid (?) | hellrot | 174—176° | Heilbron u. Heaton, Soc. 123, 173 |
| 9,9′-Di-anthranyl-disulfid | orangegelb | 223° | Cooke, Heilbron u. Walker, Soc. 127, 2250. — Friedländer u. Simon, B. 55, 3969 |
| Anthranyl-methyl-thioäther | gelb | 153° | Friedländer u. Simon, B. 55, 3969 |
| | | 157° | Petri u. Stark, D.R.P. 360608 |
| Anthracen-9,10-diphenyl-dithioäther | hellgelb | 212° | Heilbron u. Heaton, Soc. 123, 173 |
| Anthranyl-dithiochlorid | gelblichrot | 117—118° | Friedländer u. Simon, B. 55, 3969 |
| Dithio-9,9′-dihydro-dianthron-(10,10′) | dunkelrot | 202° | Heilbron u. Heaton, Soc. 123, 173 |
| Bis-thioanthron-disulfid | gelb | 194° | Heilbron u. Heaton, Soc. 123, 173 |

[1]) Bistrzycki und Brenken, Helv. 5, 20 (1922). — Bistrzycki und Traub, Helv. 7, 935 (1924).

der *Beständigkeit* gegen Anilin, Phenylhydrazin und Natronlauge in siedender alkoholischer Lösung erschlossen, eine Beständigkeit, die ein Thioketon:



sicher nicht aufweisen würde.

Außer dem 2-Methylderivat sind noch das 2-, 3- und 4-Chlorderivat dargestellt worden. Die 9-Phenyl-*ms*-thio-dihydro-anthracene sind sämtlich gelb gefärbt.

## 12. Dianthracene.

**Darstellung.** Schon Fritzsche[1]) beobachtete, daß Lösungen von Anthracen im Sonnenlicht einen in organischen Mitteln sehr schwer löslichen Körper ausscheiden, den er *Paraphoten* nannte. Er fand, daß dieser Körper höher schmilzt als das Ausgangsmaterial und durch bloßes Schmelzen in Anthracen zurückverwandelt wird, wonach sein Charakter als eines Polymeren des Anthracens wahrscheinlich war. Elbs[2]) hat zuerst durch seine kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen, die wegen der ungemein geringen Löslichkeit der Produkte recht schwierig waren, wahrscheinlich gemacht, daß in ihm das Dimere des Anthracens vorliegt, was später von Orndorff und Cameron[3]) durch ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Pyridin, Anisol und Phenetol, sowie durch Verbrennungen an sorgfältig gereinigtem Material bewiesen wurde. Wie Linebarger[4]) fand, tritt die Polymerisation nicht nur in Benzollösung ein, sondern auch in Toluol, Xylol, Äthylbenzol, Alkohol, Eisessig, Benzoesäure-ester, Brombenzol, Chloroform, nicht dagegen in Schwefelkohlenstoff und Äthylenbromid. Als geeignetstes Lösungsmittel ist wohl Xylol anzusehen: doch ist die Gegenwart eines Lösungsmittels nicht unbedingt erforderlich, denn auch festes oder dampfförmiges Anthracen polymerisieren sich beim Belichten[5]). Letztgenannter Forscher trat auch zuerst für den Namen *Dianthracen* an Stelle des seit Graebe und Liebermann üblichen „Para-anthracen" ein.

Der Frage, welche *Anthracenderivate* etwa einer ähnlichen Dimerisation im Lichte fähig sind, ist von verschiedener Seite nähergetreten worden. Das erste in dieser Richtung untersuchte Derivat war das 2-Methyl-anthracen, das, wie sich herausstellte, gleichfalls im Licht ein Dimeres liefert[6]). O. Fischer und Ziegler[7]) untersuchten eine Reihe weiterer Derivate und fanden, daß 1-Methyl-anthracen, 1-Chlor-anthracen, 1-Chlor-4-methyl-anthracen, 9-Brom-anthracen und 1-Chlor-9-brom-anthracen im Lichte sich polymerisieren, daß dagegen 9,10-Dihydro-anthracen, 9,10-Dihydro-1-methyl-anthracen und 9,10-Dibrom-anthracen keine Dimeren liefern. Unter den erstgenannten Stoffen

[1]) Fritzsche, J. pr. [1] **101**, 337 (1867); **106**, 274 (1869); Z. **1867**, 290; J. **1867**, 670.
[2]) Elbs, J. pr. [2] **44**, 467 (1891).
[3]) Orndorff und Cameron, Am. **17**, 670 (1895).
[4]) Linebarger, Am. **14**, 599 (1892).
[5]) Luther und Weigert, Z. ph. C. **51**, 299 (1905).
[6]) Orndorff und Megraw, Am. **22**, 152 (1899).
[7]) O. Fischer und Ziegler, J. pr. [2] **86**, 289 (1912).

ist besonders das 1-Methyl-anthracen durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit der sich die Umwandlung vollzieht: sie geht hier leichter als beim Anthracen und selbst 2-Methyl-anthracen vor sich. Daß, wie auch schon Orndorff und Cameron[1]) angeben, Dihydro-anthracen keine Veränderung im Lichte erleiden soll, wird allerdings von H. Meyer und Eckert[2]) bestritten. Sie finden, daß diese Verbindung auch bei Luftausschluß Dianthracen liefert, wobei keine Spur Anthracen als etwaiges Zwischenprodukt zu fassen ist. Von Weigert und Kummerer[3]) sind schließlich noch die drei Monocarbonsäuren des Anthracens untersucht worden. Es stellte sich heraus, daß sie alle mit mehr oder minder großer Geschwindigkeit in Dianthracenderivate übergehen. Die Salze der *ms*-Säure sind in alkalischer wie in neutraler Lösung bei Gegenwart von Sauerstoff besonders lichtempfindlich; schließt man die Luft nicht ab, so entsteht neben dem Dimeren stets *Anthrachinon*. Das „Dianthranol" von Orndorff und Bliß[4]) ist, wie Dimroth[5]) nachwies, kein Dioxy-dianthracen, sondern durch Oxydation entstandenes Dihydrodianthron (vgl. S. 178). Die genannten Autoren übersahen zwar nicht, daß der Körper sich unter Oxydation bildet, sie irrten aber darin, diese Oxydation als eine Begleiterscheinung anzusehen.

**Physikalisch-Chemisches.** Was die physiko-chemische Seite der Photomerisation des Anthracens anbetrifft, so fanden Luther und Weigert sowie Byk[6]), daß die chemisch ausgenutzte Strahlungsenergie direkt proportional ist der gesamten vom Anthracen absorbierten Strahlung. Es ist ferner nach Weigert der chemisch ausgenutzte Anteil der absorbierten Strahlung auffallend groß, nämlich ca. 4,5%. Weigert[7]) hat auch den einzigen Fall einer Dianthracenbildung auf nicht-photochemischem Wege beschrieben. Er tauchte einen glühenden Platindraht in siedende ätherische Lösungen von Anthracen und beobachtete, daß sich der Draht sehr bald mit einer weißen Kruste bezog, die aus einem Gemisch von Dianthracen und Anthracen bestand. Leider hat er ersteres nur durch negative Eigenschaften, wie Schwerlöslichkeit, Mangel an Fluoreszenz, nicht aber durch den Schmelzpunkt charakterisiert, weil er diesen für kein sicheres Unterscheidungsmerkmal der Dianthracene hält. Alle Versuche, Dianthracen auf rein chemischem Wege zu erzeugen, sind bisher erfolglos geblieben.

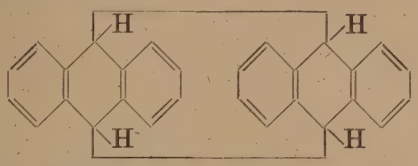
Die Rückverwandlung in die Monomeren erfolgt im Dunkeln beim Erwärmen. Völlige Depolymerisation findet stets beim Schmelzen statt, doch kann sie teilweise wenigstens auch bei niederer Temperatur, durch Erhitzen hochsiedender Lösungsmittel bewerkstelligt werden. Sie ist z. B. beim Sieden einer Lösung von Dianthracen in Phenetol, bei 170°, vollständig. Weigert hat in einzelnen Fällen bei gewissen Temperaturen eine *reversible Umwandlung*, d. h. sowohl photochemische Bildung als auch thermische Zersetzung festgestellt und dadurch die Photomerisation der Anthracenderivate als energiespeichernden Vorgang charakterisiert. Nach Taylor und

[1]) Orndorff und Cameron, Am. **17**, 658 (1895).
[2]) H. Meyer und Eckert, M. **39**, 241 (1918).
[3]) Weigert und Kummerer, B. **47**, 898 (1914).
[4]) Orndorff und Bliß, Am. **18**, 453 (1896).
[5]) Dimroth, B. **34**, 219 (1901).
[6]) Weigert, B. **42**, 850, 1783 (1909). — Luther und Weigert, Z. ph. C. **51**, 297 (1905); **53**, 385 (1905). — Weigert, **63** 458 (1908). — Byk, B. **42**, 1148 (1909); Z. ph. C. **62**, 454 (1908).
[7]) Weigert, B. **42**, 855 (1909).

Lewis[1]) ist auch eine Photo-Depolymerisation, besonders durch Licht von der Wellenlänge 707 $\mu\mu$ möglich.

**Eigenschaften und Struktur.** Alle Dimeren des Anthracens und seiner Derivate sind weiße, feste Substanzen, die nicht fluoreszieren, keine Pikrate bilden, chemisch sehr träge sind[2]) und im allgemeinen durch äußerste Schwerlöslichkeit[3]) in den üblichen Lösungsmitteln ausgezeichnet sind. Beim Schmelzen gehen sie sämtlich in die Monomeren über.

Über die *Struktur der Dimeren* läßt sich nicht Sicheres aussagen, weil sie keine charakteristischen chemischen Eigenschaften besitzen. Die von Linebarger[4]) entworfene Formel:




kann ziemliche Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchen und ist bisher auf keinen Widerspruch gestoßen.

Tabelle 17. **Dimere Anthracene.**

| | Schmelzpunkt des Dimeren[5]) | Schmelzpunkt des Monomeren | Autor |
|---|---|---|---|
| Dianthracen | 242—244° | 217° | Orndorff u. Cameron, Am. 17, 658 |
| | 244° | | Graebe u. Liebermann, A. Spl. 7, 257 |
| | 272—274° | | Elbs, J. pr. [2] 44, 467 |
| | 270—280° [6]) | | Luther u. Weigert, Z. ph. C. 51, 297 |
| Bis-(1-methyl-anthracen) | ca. 246° | 86° | O. Fischer u. Ziegler, J. pr. [2] 86, 289 |
| Bis-(2-methyl-anthracen) | 228—230° | 207° | Orndorff u. Megraw, Am. 22, 152 |
| Bis-(1-chlor-anthracen) | 235° | 81—82° | O. Fischer u. Ziegler, J. pr. [2] 86, 289 |
| Bis-(1-chlor-4-methyl-anthracen) | 231° | 112° | O. Fischer u. Ziegler, J. pr. [2] 86, 289 |
| Bis-(9-brom-anthracen) | 274° | 100° | O. Fischer u. Ziegler, J. pr. [2] 86, 289 |
| Bis-(1-chlor-9-brom-anthracen) | 220° | 150° | O. Fischer u. Ziegler, J. pr. [2] 86, 289 |
| Bis-(anthracen-1-carbonsäure) | 294° | 246° | Weigert u. Kummerer, B. 47, 898 |
| Bis-(anthracen-2-carbonsäure) | 279° | 271—277° | Weigert u. Kummerer, B. 47, 898 |
| Bis-(anthracen-9-carbonsäure) | 209—218° (Zers.) | 213—214° (Zers.) | Weigert u. Kummerer, B. 47, 898 |

[1]) Taylor und Lewis, Am. Soc. 46, 1606 (1924).

[2]) Graebe und Liebermann, A. Spl. 7, 265 (1870). — E. Schmidt, J. pr. [2] 9, 248 (1874). [3]) Orndorff und Cameron, Am. 17, 666 (1895).

[4]) Linebarger, Am. 14, 597 (1892). — Vgl. auch Orndorff und Cameron, Am. 17, 658 (1895).

[5]) Es ist zu beachten, daß diese Schmelzpunkte von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig sind, weil die Depolymerisation schon unterhalb des Schmelzpunktes beginnt. [6]) Bei schnellem Erwärmen.

## III. Derivate der Hydride des Anthracens.

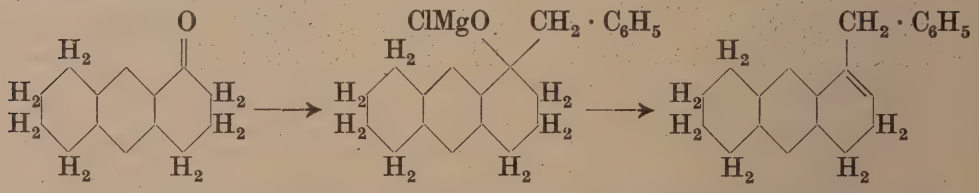
Unter allen Derivaten hydrierter Anthracene stehen die des *9,10-Dihydrids* und des *Okthracens* als die am leichtesten erhältlichen im Mittelpunkt des Interesses. Es mögen hier vor allem diejenigen Verbindungen besprochen werden, die noch nicht im Anschluß an die entsprechenden nichthydrierten Körper behandelt worden sind; bei vielen Hydriden hat sich aber die letztere Art der Anordnung als unumgänglich erwiesen, so besonders bei *ms*-Alkyl-, *ms*-Nitro- und *ms*-Oxy-derivaten.

**Alkyl- und Arylderivate.** Die *ms*-Alkyl- und Aryl-9,10-dihydro-anthracene sind zusammen mit den entsprechenden Anthracenderivaten behandelt worden (vgl. S. 58—68); es bleibt nur noch übrig, auf die Seitenkern-Derivate des 9,10-Dihydro-anthracens einzugehen.

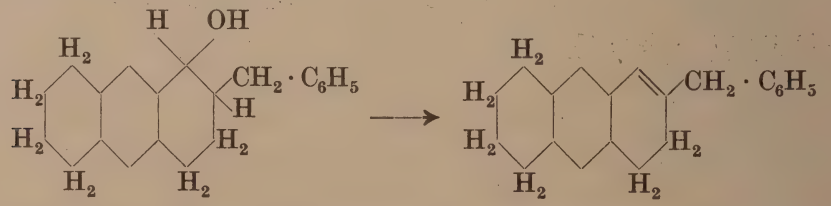
Durch Reduktion der Anthrachinone sind solche nuklearen Derivate nicht immer zu erhalten. So fand Scholl[1]) sowie O. Fischer[2]), daß 2-Methyl-anthrachinon auch bei starker Reduktion mit Jodwasserstoff nur 2-Methyl-anthracen liefert, während Anthrachinon unter gleichen Bedingungen das 9,10-Dihydro-anthracen gibt. Nach der Bambergerschen Hydrierungsmethode wird aber aus 1- oder 2-Methyl-anthracen das 9,10-Dihydrid erhalten[3]).

*2-Phenyl-9,10-dihydro-anthracen* haben Scholl und Neovius[4]) aus der Phenyl-benzoyl-*o*-benzoesäure mit Jodwasserstoff, also unter gleichzeitigem Ringschluß zum Anthron und Reduktion dieses Körpers zum Dihydrid dargestellt.

Schroeter[5]) hat einige *Benzylderivate höherer Hydride* gewonnen, so z. B. 1-Benzyl-$\Delta^1$-hexahydro-anthracen aus 1-Okthracenon und Benzylmagnesiumchlorid:



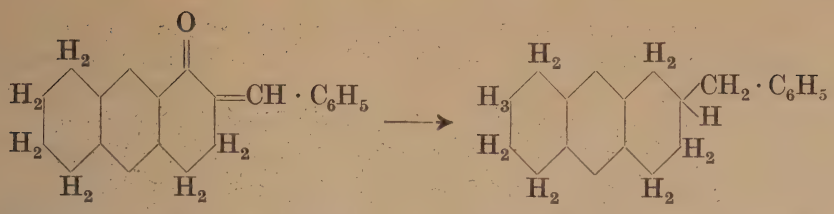

ferner 2-Benzyl-$\Delta^1$-hexahydro-anthracen durch Wasserabspaltung aus 2-Benzyl-1-okthracenol (vgl. S. 138):




und schließlich 2-Benzyl-okthracen durch katalytische Hydrierung von 2-Benzyliden-1-okthracenon:

---

[1]) Scholl, M. 39, 237 (1918). [2]) O. Fischer, J. pr. [2] 79, 555 (1909).
[3]) O. Fischer und Ziegler, J. pr. [2] 86, 289 (1912). — O. Fischer und Reinkober, J. pr. [2] 92, 51 (1915).
[4]) Scholl und Neovius, B. 44, 1075 (1911).
[5]) Schroeter, B. 57, 2003 (1924).



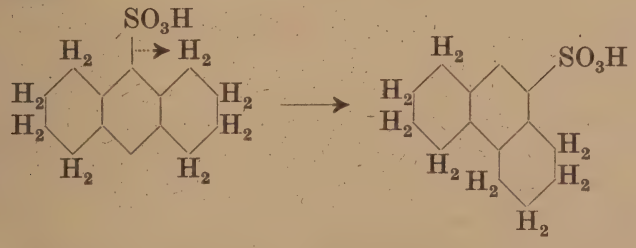
**Halogenderivate** (*Halogenide des Anthracens*) mußten bei den Halogenanthracenen besprochen werden, weil sie die mehr oder minder labilen Zwischenprodukte auf dem Wege zu den Halogen-anthrachinonen vorstellen (vgl. S. 83—95).

Über die Halogenierung des Okthracens vgl. die Angaben von Godchot[1]) und ihre Kritik durch Schroeter[2]). Nach Schroeter ist das einzige Produkt bei normaler Bromierung des Okthracens das *ms-Dibrom-okthracen*. *ms-Brom-* und *ms-Jod-okthracen* werden durch Einwirkung naszenten Broms bzw. Jods auf Okthracen-*ms*-sulfosäure erhalten.

**Nitroderivate** sind ausführlich im Kapitel: Nitroderivate des Anthracens behandelt; ein nochmaliges Eingehen darauf erübrigt sich. Erwähnt sei hier, daß Okthracen bei $-15^0$ in *meso*-Stellung dinitriert werden kann[3]).

**Sulfosäuren.** Wenig nur ist über hydrierte Anthracen-sulfosäuren bekannt. *9,10-Dihydro-anthracen-2-sulfosaures Natrium* gewann Liebermann[4]) aus anthrachinon-2-sulfosaurem Natrium mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7—1,8) im geschlossenen Rohr. Bei Verwendung stärkerer Jodwasserstoffsäure kann aber auch die Sulfogruppe abgespalten werden und 9,10-Dihydro-anthracen entstehen. In der Natronschmelze erleidet die Säure Zersetzung zu Anthracen und 9,10-Dihydro-anthracen.

Okthracen wird von Schwefelsäure äußerst leicht sulfiert[5]) und zwar in *meso*-Stellung, während ja von Anthracen-*ms*-sulfosäuren nichts bekannt geworden ist. Zur Erzielung guter Ausbeuten darf man aber nur 5—10 Minuten bei ca. $70^0$ sulfieren, bei längerer Dauer treten daneben steigende Mengen Oktanthren-sulfosäure auf. Es hat also interessanterweise eine Umlagerung des Anthracenderivates in ein Phenanthrenderivat stattgefunden:



Diese Umlagerung des Gerüstes ist im Gegensatz zu der durch Aluminiumchlorid zu bewirkenden (vgl. S. 54) *nicht reversibel*; sie findet auch nur in schwefelsaurer Lösung statt, während sich Okthracen-*ms*-sulfonat bei trockenem Erhitzen in Okthracen, $SO_2$ und Natriumsulfat spaltet.

---

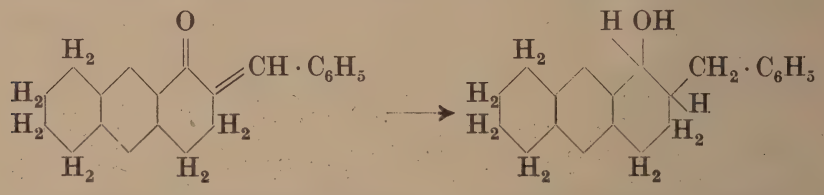
[1]) Godchot, Bl. [4] **1**, 701 (1907). [2]) Schroeter, B. **60**, 2035 (1927).
[3]) Schroeter, B. **60**, 2044 (1927).
[4]) Liebermann, A. **212**, 1 (1882); B. **12**, 189 (1879).
[5]) Schroeter, B. **57**, 2003 (1924); **60**, 2036 (1926). — Godchot, Bl. [4] **1**, 701 (1907).

Viel fester als die freie Sulfogruppe ist die Sulfochloridgruppe im Okthracen-*ms*-sulfochlorid gebunden, das glatt und ohne Umlagerungsgefahr aus Okthracen und Chlorsulfonsäure erhalten wird. Mittelst Brom kann aus dem Sulfochlorid *Tethracen-ms-sulfosäure* dargestellt werden.

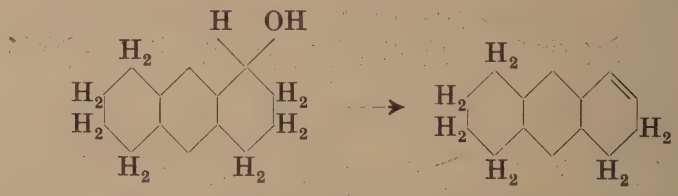
*ms*-Brom-okthracen gibt bei der Sulfierung mit Schwefelsäure unter Disproportionierung *ms*-Dibrom-okthracen und Okthracen-*ms*-sulfosäure. Chlorsulfonsäure erzeugt jedoch aus *ms*-Brom-okthracen das *ms-Brom-okthracen-ms-sulfochlorid*. Die Sulfogruppe in der zugehörigen freien Säure wird beim Behandeln mit Salpetersäure leicht durch die Nitrogruppe ersetzt, es entsteht also *ms*-Brom-*ms*-nitro-okthracen.

**Oxyderivate.** Die *ms*-Oxyderivate des 9,10-Dihydro-anthracens mußten notgedrungen im Zusammenhang mit denen des Anthracens erörtert werden (vgl. S. 143—172). Von Seitenkern-Derivaten wurde die $\beta$-Verbindung dargestellt, die durch Hydrierung von 2-Anthrol mit Natrium und Alkohol leicht zu erhalten ist[1]). Das Dihydrid zeigt die Eigenschaften eines monocyclischen Phenols, dagegen sind die Eigenschaften des Anthrols: leichte Ätherifizierbarkeit, leichte Überführbarkeit in das Amin verlorengegangen. Mit Wasserdampf ist das Hydrid nicht flüchtig.

*1-Oxy-okthracen*, Godchots[2]) „Oktohydro-anthranol", ist aus 1-Okthracenon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol zu erhalten, analog auch 2-Benzyl-1-okthracenol aus 2-Benzyliden-1-okthracenon[3]):



1-Okthracenol spaltet mit beliebigen wasserentziehenden Mitteln Wasser ab, um in Hexahydro-anthracen überzugehen[4]):



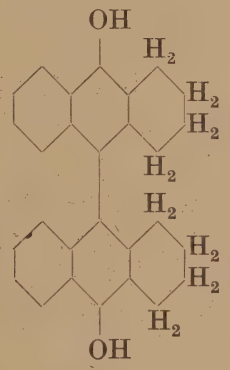
Selbst in verdünnten wäßrigen Harnstofflösungen tauscht 1-Okthracenol seine Hydroxylgruppe gegen den Harnstoffrest aus; und diese Reaktion hat wohl außer bei ganz ähnlich gebauten Körpern wie Derivaten des 1-Oktanthrenols nirgends ein Analogon[5]).

*Höhere Hydride des Anthranols und Anthrahydrochinons* haben Skita[6]), sowie v. Braun und Bayer[7]) auf katalytischem Wege bereitet. Skita hydrierte Anthrachinon mit kolloidem Platin als Katalysator und gewann so Tetra-, Hexa- und Oktahydro-anthrahydrochinon als Verbindungen, die leicht

[1]) Bamberger und Hoffmann, B. **26**, 3069 (1893).
[2]) Godchot, C. r. **142**, 1202 (1906); Bl. [4] **1**, 121, 710 (1907); A. ch. [8] **12**, 468 (1907). [3]) Schroeter, B. **57**, 2003 (1924).
[4]) Godchot, C. r. **142**, 1202 (1906); Bl. [4] **1**, 121 (1907).
[5]) Schroeter, B. **57**, 2003 (1924). [6]) Skita, B. **58**, 2685 (1925).
[7]) v. Braun und Bayer, B. **58**, 2667 (1925).

schon durch Luftsauerstoff zu den Anthrachinonen zu oxydieren sind. Auch Oktahydro-2-methyl-anthrahydrochinon wurde analog aus 2-Methyl-anthrachinon dargestellt.

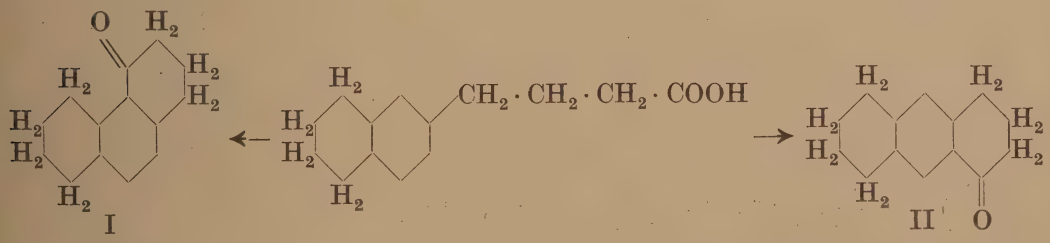
v. Braun und Bayer reduzierten Anthrachinon mit Nickelkatalysator unter Druck und erhielten über Anthron als quantitativ entstehendem Zwischenprodukt Tetra- und Oktahydro-anthranol. Es hat den Anschein, daß die Anthronform des erstgenannten Anthranols nicht existenzfähig ist. Mit Diazoverbindungen kuppelt Tetrahydro-anthranol ebenso leicht wie $\alpha$-Naphthol. Salpetrige Säure oxydiert unter gewissen Bedingungen zum Di-tetrahydro-anthranol (Oktahydro-dianthranol):



das Oktahydro-anthranol entsprechend zum Di-oktahydro-anthranol (Hexadekahydro-dianthranol).

**Oxoderivate** (*Ringketone*). Es sind Mono- und Diketone dargestellt worden. Die zu den letzteren gehörenden Hydride des Anthrachinons finden sich bei den Anthrachinonderivaten (S. 263) beschrieben.

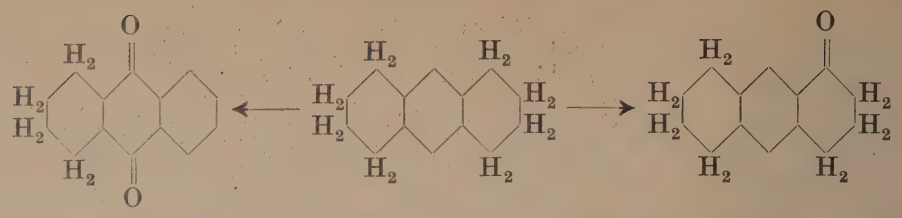
*1-Okthracenon* (II) ist von Schroeter[1]) synthetisch aus Tetralyl-buttersäure durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 60—80° neben 4-Oktanthrenon (I) erhalten worden:



Über die Gewinnung der Säure vgl. S. 56. Das Gemisch der beiden Ketone läßt sich über die Semicarbazide trennen, nicht aber über die Phenylhydrazone, weil bei deren Spaltung Carbazole gebildet werden.

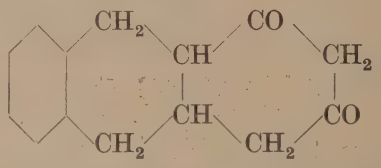
1-Okthracenon, Godchots[2]) „Hexahydro-anthron", kann auch durch Oxydation des Okthracens mit Chromsäure in Eisessig erhalten werden, wobei nebenher *Tethracen-chinon* entsteht:

[1]) Schroeter, Ch. Z. 44, 758 (1920).
[2]) Godchot, C. r. 140, 250 (1905).



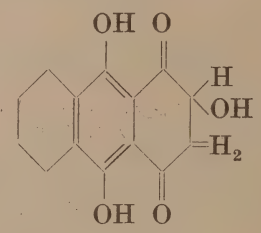
Mit Benzaldehyd kondensiert sich 1-Okthracenon zu 2-Benzyliden-1-okthracenon, einem Ausgangsmaterial für einige andere in diesem Kapitel besprochene Verbindungen.

Ein *1,3-Diketo-oktahydro-anthracen*:



beschreiben Colver und Noyes[1]) als Zwischenprodukt bei ihrer Synthese des Anthracens aus einem Naphthalinderivat (vgl. darüber S. 38).

Als kompliziertes Oxy-oxo-derivat des 1,2,3,4-Tetrahydro-anthracens sei hier noch das sog. *Leukochinizarin* erwähnt, das nach K. H. Meyer und Sander[2]) folgendermaßen zu formulieren ist:



Vgl. auch S. 185, 186.

**Aminoderivate.** *9,10-Dihydro-2-anthramin* wurde schon von Liebermann und Bollert[3]) durch Reduktion des 2-Anthramins mit Natriumamalgam und Alkohol dargestellt; Bamberger[4]) benutzte dazu Natrium und Alkohol. Das Dihydrid nähert sich in seinen Eigenschaften dem Anilin: die Basizität ist gegenüber dem Anthramin erhöht, die Salze sind nicht mehr hydrolysierbar, und es ist ferner leicht zu diazotieren. Es läßt sich viel leichter als Anthramin sulfieren; die entstehende Sulfosäure verhält sich ähnlich der Sulfanilsäure, besonders bei der Diazotierung und Kuppelung.

Schroeter[5]) hat aus dem Hydrid durch Reduktion des Diazoniumsalzes mit Stannochlorid und Salzsäure das *9,10-Dihydro-2-hydrazino-anthracen* als Chlorhydrat erhalten; das freie Hydrazin erwies sich als unbeständig.

*9-Aminoderivate des 9,10-Dihydro-anthracens* entstehen nach Barnett und Cook[6]) aus 9,10-Dihydro-anthracen-9,10-dipyridiniumbromid und den

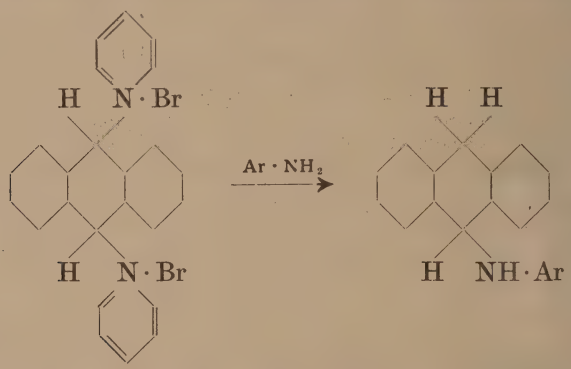
[1]) Colver und Noyes, Am. Soc. **43**, 898 (1921).
[2]) K. H. Meyer und Sander, A. **420**, 113 (1920).
[3]) Liebermann und Bollert, B. **15**, 853 (1882).
[4]) Bamberger und Hoffmann, B. **26**, 3069 (1893).
[5]) Schroeter, B. **57**, 2003 (1924).
[6]) Barnett und Cook, Soc. **119**, 901 (1921).

Tabelle 18.
**Hydride von Anthracenderivaten.**

| | Schmelzpunkt bzw. Siedepunkt | Schmelzpunkt der nicht hydr. Verbindung | Autor |
|---|---|---|---|
| 1-Methyl-9,10-dihydro-anthracen | 30° | 86° | O. Fischer u. Ziegler, J. pr. [2] **86**, 289 |
| 2-Methyl-9,10-dihydro-anthracen | 51° | 207° | O. Fischer u. Reinkober, J. pr. **92**, 51 |
| 2-Phenyl-9,10-dihydro-anthracen | 93—96° | — | Scholl u. Neovius, B. **44**, 1075 |
| 1-Benzyl-3,4,5,6,7,8-hexahydro-anthracen | $Sdp._{16}$ 240—245° | — | Schroeter, B. **57**, 2003 |
| 2-Benzyl-3,4,5,6,7,8-hexahydro-anthracen | $Sdp._{13}$ 255—258° | — | Schroeter, B. **57**, 2003 |
| 2-Benzyl-okthracen | 65—66° | — | Schroeter, B. **27**, 2003 |
| 2-Oxy-9,10-dihydro-anthracen | 132°<br>129,5° | 200° (Zers.) | Agfa, D.R.P. 21178<br>Bamberger u. Hoffmann, B. **26**, 3069 |
| 2-Acetoxy-9,10-dihydro-anthracen | 148° | 198° | Bamberger u. Hoffmann, B. **26**, 3069 |
| 9-Oxy-1,2,3,4-tetrahydro-anthracen [Tetrahydro-anthranol] | 108° | — | v. Braun u. Bayer, B. **58**, 2667 |
| 1-Oxy-okthracen [Okthracenol-(1)] | 94—95° | 150—153° | Schroeter, B. **57**, 2003 |
| 9-Oxy-okthracen [Oktahydro-anthranol] | 125° | — | Skita, B. **58**, 2685. — v. Braun u. Bayer, B. **58**, 2667 |
| 9,10-Dioxy-1,2,3,4,5,8-hexahydro-anthracen [Hexahydro-anthrahydrochinon] | 229—230° | ca. 180° | Skita, B. **58**, 2685 |
| 9,10-Dioxy-okthracen [Oktahydro-anthrahydrochinon] | 242° | ca. 180° | Skita, B. **58**, 2685 |
| 2-Amino-9,10-dihydro-anthracen | — | 238° | Liebermann u. Bollert, B. **15**, 853 |
| 9-Amino-9,10-dihydro-anthracen | 98° | 145—150° | Goldmann, B. **23**, 2525. — Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 168 |
| 9-Phenylamino-9,10-dihydro-anthracen | 197—200° | 197—198° | Barnett u. Cook, Soc. **119**, 901 |
| 9-Phenylmethylamino-9,10-dihydro-anthracen | 141,5-143,5° | — | Barnett u. Cook, Soc. **119**, 901 |
| 9-Phenylbenzylamino-9,10-dihydro-anthracen | 137—138° | — | Barnett u. Cook, Soc. **119**, 901 |
| 9-Diphenylamino-9,10-dihydro-anthracen | 226—227,5° | — | Barnett u. Cook, Soc. **119**, 901 |
| 9-Brom-okthracen | 74—75° | 100° | Schroeter, B. **60**, 2042 |
| 9-Jod-okthracen | 72—73° | — | Schroeter, B. **60**, 2043 |
| 9,10-Dibrom-okthracen | 200—201° | 221° | Schroeter, B. **60**, 2040 |
| 9-Brom-10-nitro-okthracen | 235° (Zers.) | — | Schroeter, B. **60**, 2073 |
| 9-Brom-10-amino-okthracen | 157—162° | — | Schroeter, B. **60**, 2044 |
| 9,10-Dinitro-okthracen | 305—310° | 294° | Schroeter, B. **60**, 2044 |
| 1-Amino-okthracen | $Sdp._{12}$ 182° | 119° | Godchot, C. r. **141**, 1028 |
| 1-Acetamino-okthracen | 183° | 198° | Godchot, C. r. **141**, 1028 |

| | Schmelzpunkt bzw. Siedepunkt | Schmelzpunkt der nicht hydr. Verbindung | Autor |
|---|---|---|---|
| 9,10-Dihydro-anthracen-2-carbonsäure | 203° | 275—276° | Börnstein, B. 16, 2609 |
| 9,10-Dihydro-anthracen-9-carbonsäure | 208—210° | 217° | Schlenk, B. 47, 479 |
| 9,10-Dihydro-anthracen-9,10-dicarbonsäure | 287—288° | — | Schlenk, B. 47, 479 |
| Okthracen-9-sulfochlorid | 87° | — | Schroeter, B. 57, 2003 |
| Okthracen-9-sulfamid | 227—228° | — | Schroeter, B. 57, 2003 |

verschiedenen primären oder sekundären aromatischen Aminen. Es werden dabei die beiden Pyridiniumreste ersetzt, aber nur eine Amingruppe tritt ein:




Ein Oktahydro-anthramin hat Godchot[1]) aus dem Oxim seines „Hexahydro-anthrons" durch Reduktion dargestellt. Da das Hexahydro-anthron Godchots nach Schroeter[2]) 1-Okthracenon ist, muß es sich um *1-Aminookthracen* (Oktahydro-1-anthramin) handeln. Es ist eine starke Base, die Kohlensäure aus der Luft anzieht.

**Carbonsäuren.** *9,10-Dihydro-anthracen-9-carbonsäure* entsteht bei kurzer Einwirkung von Kohlensäure auf 9,10-Dinatrium-9,10-dihydro-anthracen, bei längerer Einwirkung bildet sich *9,10-Dihydro-anthracen-9,10-dicarbonsäure*[3]). Di-, Tetra- und Hexahydride der Anthracen-2-carbonsäure hat Börnstein[4]) durch Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten. Das Produkt, welches Limpricht[5]) aus Anthron-2-carbonsäure durch Reduktion gewonnen hat und als 9,10-Dihydro-anthracen-2-carbonsäure beschreibt, ist, wie schon seine starke Fluoreszenz erweist, Anthracen-2-carbonsäure[6]):

**Metallorganische Verbindungen.** Oben erwähntes 9,10-Dinatrium-9,10-dihydro-anthracen entsteht durch Addition von Natrium an Anthracen in Äther bei peinlichem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß als tiefblaues pyrophorisches Pulver[7]). In flüssigem Ammoniak läßt sich Natrium auch an 9,10-Diphenyl-anthracen addieren[8]).

[1]) Godchot, C. r. **141**, 1028 (1905). [2]) Schroeter, B. **57**, 2003 (1924).
[3]) Schlenk, B. **47**, 479 (1914). [4]) Börnstein, B. **16**, 2609 (1883).
[5]) Limpricht, A. **309**, 121 (1899).
[6]) Barnett, Cook und Grainger, B. **57**, 1775 (1924).
[7]) Schlenk, Appenrodt und Thal, B. **47**, 479 (1914).
[8]) Ingold und Marshall, Soc. **1926**, 3080.

# IV. Meso-Oxyderivate des Anthracens und ihre Tautomeren. Meso-Oxyderivate des 9,10-Dihydro-anthracens.

Zum Anthrachinon leiten uns die *ms*-Oxyderivate des Anthracens hinüber. Sie stellen eine durch Desmotropie-Erscheinungen besonders reichhaltig gestaltete Gruppe von Oxydationsstufen dar, deren einzelne Vertreter in engem genetischen Zusammenhang untereinander und mit den Endstufen — Anthrachinon auf der einen, Anthracen bzw. Dihydro-anthracen auf der anderen Seite — stehen. Der durch die besondere Reaktivität der *meso*-Kohlenstoffatome und die eigenartige Stellung des Mittelkernes bedingte, von dem der Anthrole gänzlich verschiedene Charakter dieser Verbindungen läßt eine gesonderte Besprechung geboten erscheinen.

Theoretisch sind Oxydationsstufen der *meso*-Kohlenstoffatome in den auf S. 144—145 angegebenen verschiedenen Formen denkbar.

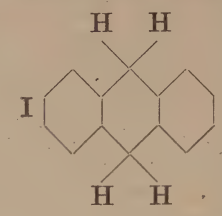
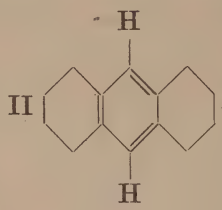
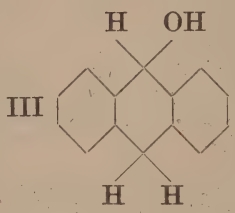
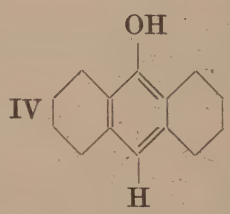
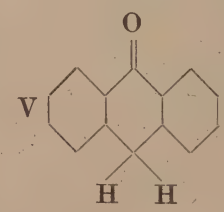
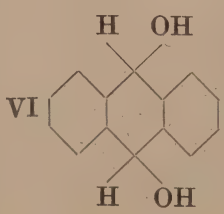
Nur 8 von diesen 12 Verbindungen sind in freiem Zustande bekannt; VI, IX, XI und XII kennt man nur in Form von Derivaten. (Von VI existiert das 9,10-Diphenylderivat sowie das 1,5-Dichlorderivat, von IX der Diphenyläther des 9-Phenyl-derivates, von XI der Di-methyläther, das Anthrachinonacetal, von XII der Tetra-methyläther, das Anthrachinon-tetraacetal.)

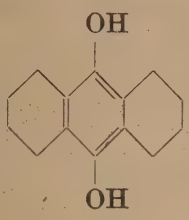
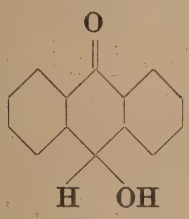
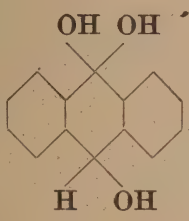
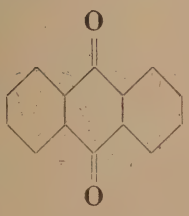
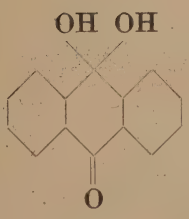
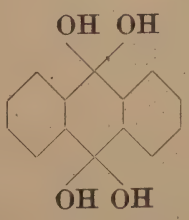
## 1. Methodisches.

Die Darstellung der *meso*-Oxyverbindungen erfolgt überwiegend durch Reduktion des Anthrachinons und seiner Derivate. Als *Reduktionsmittel* sind benutzt worden:

1. Jodwasserstoffsäure und Phosphor (im offenen Kolben).
2. Zinkstaub und Natronlauge (auch unter Druck).
3. Zinkstaub und Ammoniak.
4. Zinkstaub (und Salzsäure) in Eisessig.
5. Zinkstaub und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat.
6. Erhitzter Zinkstaub (Zinkstaubdestillation).
7. Zinn und Salzsäure in Eisessig.
8. Zinnchlorür in Eisessig.
9. Alkalistannit.
10. Aluminium- oder Kupferbronze und konzentrierte Schwefelsäure.
11. Eisen und Salzsäure oder Eisen und Ferrochlorid.
12. Amalgamiertes Zink und Salzsäure.
13. Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung.
14. Gelbes Schwefelammonium unter hohem Druck.
15. Alkalisulfide.
16. Kohlehydrate und Natronlauge (oberhalb 200°).
17. Katalytisch angeregter Wasserstoff.

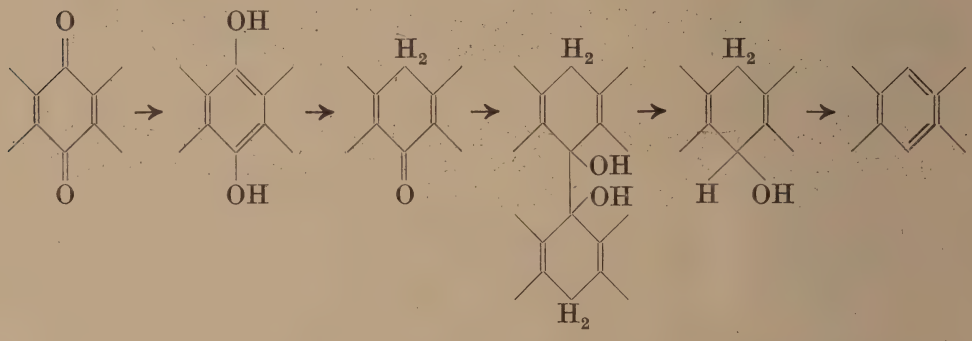
Die *Jodwasserstoff-Methode* liefert je nach Konzentration der Säure, Einwirkungsdauer und Temperatur sehr verschiedene Resultate. Das Hauptreaktionsprodukt bei längerer Einwirkung selbst stärkerer Säure ist beim Arbeiten im offenen Kolben stets Dihydro-anthracen. Liebermann, der die Methode viel angewandt hat, konnte aber bei milderer Einwirkung auch die Anthranolstufe und Seitenkernderivate des Dihydro-anthranols erzeugen.

| Oxydations-Stufe | Formel | Rationeller Name | Gegenwärtig üblicher Name | Früher üblicher Name |
|---|---|---|---|---|
| Dihydro-anthracen-Stufe |  I | Dihydro-anthracen | Dihydro-anthracen (Hydro-anthracen) | Anthracen-dihydrür |
| Anthracen-Stufe |  II | Anthracen | Anthracen | Anthracen |
| |  III | Oxy-dihydro-anthracen | Dihydro-anthranol (Hydro-anthranol) | Hydranthranol |
| Anthron-Stufe (Anthranol-Stufe) |  IV | Oxy-anthracen | Anthranol | — |
| |  V | Oxo-dihydro-anthracen (Ketoform von IV) | Anthron | Anthranol |
| |  VI | Dioxy-dihydro-anthracen | — | — |

| Oxydations-Stufe | Formel | Rationeller Name | Gegenwärtig üblicher Name | Früher üblicher Name |
|---|---|---|---|---|
| | VII  | Dioxy-anthracen | Anthrahydrochinon | Anthrahydrochinon |
| Oxanthron-Stufe (Anthrahydrochinon-Stufe) | VIII  | Oxy-oxo-dihydro-anthracen (Ketoform von VII) | Oxanthron (Oxyanthron) | Oxanthranol |
| | IX  | Trioxy-dihydro-anthracen | — | — |
| | X  | Dioxo-dihydro-anthracen | Anthrachinon | Anthrachinon |
| Anthrachinon-Stufe | XI  | Oxo-dioxy-dihydro-anthracen | — | — |
| | XII  | Tetraoxy-dihydro-anthracen | — | — |

*Zinkstaub und Natronlauge* führen unter gewöhnlichem Druck in der Hauptsache stets zur Oxanthron-Stufe (bzw. Anthrahydrochinon-Stufe, weil in heißer alkalischer Lösung gearbeitet wird); es sind jedoch auch Anthron und Anthracen in dem Reduktionsprodukt nachgewiesen worden. Reduziert man aber mit *Zink und Lauge unter Druck* und höherer Temperatur, so entsteht in glatter Reaktion Dianthranol (vgl. S. 176).

Mit *Zinkstaub und Ammoniak*, einer scheinbar geringen Modifikation des vorigen Verfahrens, gelang es v. Perger, aus Anthrachinon das interessante Dihydro-anthranol, darzustellen, welches leicht in Anthracen übergeht. Bei der Reduktion methylierter Anthrachinone können nebenher immer das Pinakon und das Anthron gefaßt werden. v. Braun und Bayer vermuten in diesem Falle, daß die Reduktion der Anthrachinonstufe zur Anthracenstufe folgenden Weg nimmt:




Sogenannte Anthracylene, wie sie Elbs bei der Reduktion α-methylierter Anthrachinone mit Zinkstaub und Ammoniak an Stelle der Methylanthracene erhalten zu haben glaubte, existieren nach neueren Untersuchungen nicht. α-Aroyl-anthrachinone geben bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak die sog. Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle (Aroyl-oxanthronyle), Radikale von erstaunlicher Beständigkeit.

Die *Destillation über heißen Zinkstaub* führt stets fast zum Anthracen und seinen Homologen.

*Zinn und Salzsäure in Eisessig* reduzieren bei milderer Einwirkung glatt zur Anthron-Stufe; bei stärkerer und längerer Einwirkung entsteht auch Dianthranyl (vgl. S. 173).

Bei manchen Anthrachinonderivaten versagt diese sonst sehr gute Methode.

*Aluminium- oder Kupferbronze mit konz. Schwefelsäure* wirken ähnlich wie Zinn und Salzsäure. Man gelangt über die Anthrahydrochinon-Stufe zur Anthron-Stufe, genießt aber dabei den Vorteil, die kleinen Beimengungen von Dianthranyl zu vermeiden, die bei der Reduktion mit Zinn entstehen. α-Aroyl-anthrachinone geben, nach dieser Methode behandelt, gleichfalls Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle (vgl. S. 792).

*Eisen und Säure* oder *Ferrochlorid* reduzieren zur Anthronstufe; man soll damit sehr gute Ausbeuten an Anthron erzielen. Bei α-Aroyl-anthrachinonen liefert Ferrosulfat und Salzsäure Oxanthronyle.

*Amalgamiertes Zink und Salzsäure* liefert nur Anthracenhydride.

*Natriumhydrosulfit* ist in alkalischer Lösung ein vorzügliches Mittel, Anthrachinon und seine Derivate zur Anthrahydrochinon-Stufe, die ja in allen Küpen vorliegt, zu reduzieren. Es ist heutzutage das meistangewandte Mittel der Technik zur Verküpung der Anthrachinonfarbstoffe. Bei stärkerer Einwirkung vermag es aber auch bis zur Anthronstufe zu reduzieren.

Gelbes *Schwefelammonium* erzeugt bei hoher Temperatur ein Gemisch von Anthron und Anthracen.

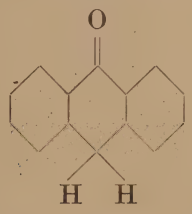
Kalilauge und *Kohlehydrate*, wie Glucose, Saccharose, Melasse und ähnliches sollen oberhalb 200° in technisch brauchbarer Weise Anthrachinon fast quantitativ in Anthron überführen.

Die *katalytische Hydrierung* in Gegenwart von Nickel gestattet, leicht und quantitativ Anthron zu gewinnen, bei weitergehender Einwirkung auch Hydride des Anthranols. Die Skitasche Methode der Reduktion in Gegenwart kolloiden Platins liefert verschiedene Hydride des Anthrahydrochinons.

Gelegentlich sind *meso*-Oxyderivate auch durch Oxydation des Anthracens dargestellt worden. So erhielt K. H. Meyer durch Oxydation von Anthracen mit *Bleidioxyd in siedendem Eisessig* je nach den Bedingungen Anthranol-acetat oder Oxanthron-acetat. Diese Reaktion ist bemerkenswert als eine ziemlich gut verlaufende (bis 50 % Ausbeute) direkte Oxydation eines Kohlenwasserstoffes zum Phenol. Anthracen *in wäßrigem Aceton mit Brom* behandelt liefert glatt Oxanthron ohne eine Spur Anthrachinon.

## 2. Besonderes.

### a) Anthron.




**Darstellung.** Anthron wurde zuerst von Liebermann und Topf[1]) durch gemäßigte Reduktion von Anthrachinon mit Jodwasserstoff dargestellt. Liebermann nannte die Verbindung *Anthranol* und schrieb ihr auf Grund ihrer Löslichkeit in heißen Alkalien und ihrer Acetylierbarkeit die Struktur eines 9-Oxy-anthracens zu, hegte aber wohl doch immer einigen Zweifel an der unbedingten Richtigkeit dieser Annahme. Erst K. H. Meyer[2]) wies mit aller Schärfe nach, daß in Liebermanns Anthranol das tautomere Anthron vorliegt, wofür Kaufler und Suchannek sowie Padova[3]) schon Anhaltspunkte gefunden hatten.

Die Darstellungsweise des Anthrons ist später wesentlich verbesssert worden. Liebermann und Gimbel[4]) erhielten mit Zinn und Salzsäure in siedendem Eisessig leicht über 80 % Ausbeute. Statt des teuren Zinns

[1]) Liebermann, A. **212**, 6 (1882). — Liebermann und Topf, B. **9**, 1201 (1876).
[2]) K. H. Meyer, A. **379**, 37 (1911). — Vgl. Schulze, B. **18**, 3036 (1885).
[3]) Kaufler und Suchannek, B. **40**, 518 (1907). — Padova, C. r. **141**, 857 (1905); C. r. **143**, 121 (1906).
[4]) Liebermann und Gimbel, B. **20**, 1854 (1887).

leistet auch das billigere Eisen und Salzsäure oder Eisen und Ferrochlorid gute Dienste[1]). Für die Technik soll sich die Reduktion mit Kalilauge und Glucose (Rohrzucker, Melasse und ähnlichem) bei Temperaturen oberhalb 200°, am besten 230°, empfehlen[2]). Aluminium und Schwefelsäure bei 30—40° ist gleichfalls für die Darstellung im großen vorgeschlagen worden[3]). Dieses Verfahren liefert bis zu 95% Ausbeute. Mit alkalischem Hydrosulfit werden Ausbeuten von 70% erhalten[4]).

Vielleicht die beste Darstellungsmethode[5]) ist die Reduktion von Anthrachinon mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 160—170°. Arbeitet man mit Dekalin als Lösungsmittel, so ist einige Vorsicht nötig, weil die Reduktion leicht weitergeht, bei Verwendung anderer Solventien hört die Wasserstoffaufnahme häufig nach Erreichung der Anthronstufe völlig auf. Die Ausbeute ist quantitativ, und die Reduktion geht so leicht vonstatten, daß auch Handelspräparate von Anthrachinon verwandt werden können.

Auch vom Anthracen führt ein Weg zum Anthron: man behandelt nach Barnett[6]) Anthracen in Eisessig mit Salpetersäure und reduziert das in der Lösung enthaltene Dihydro-dianthron zu Anthron. Von verschiedener Seite[7]) ist die Reduktion von Chlor-anthrachinonen mit Zinn-Salzsäure oder Aluminium-Schwefelsäure zu *Bz*-Chlor-anthronen studiert worden. Es gibt Fälle, in denen die Zinn-Methode gänzlich versagt; hier leistet dann Aluminium oder Kupfer mit konz. Schwefelsäure gute Dienste.

**Eigenschaften und Umsetzungen.** Anthron ist eine farblose, nicht fluoreszierende, in Nadeln krystallisierende Verbindung, die in trockenem Zustande ziemlich lange haltbar ist. Ihr Schmelzpunkt steht noch nicht ganz fest (vgl. die Tabelle S. 157). Sie ist in kaltem Alkali unlöslich, heiße Alkalien lösen unter Enolisierung (vgl. S. 199). Mit siedendem Acetanhydrid bildet sie Anthranol-acetat. Die in der Kälte hergestellten Lösungen des Anthrons fluoreszieren nicht, werden aber beim Aufkochen infolge partieller *Enolisierung* fluoreszierend (vgl. S. 199). Auch beim Schmelzen von Anthron findet teilweise Umlagerung statt; rasch abgekühlte Schmelzen von Anthron sind demgemäß schon in kaltem Alkali z. T. löslich. Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin bildet Anthron ebensowenig ein *Oxim* bzw. *Phenylhydrazon* wie seine *ms*-Alkyl- und Aryl-Derivate. Eine *Farbreaktion* auf Anthron hat Liebermann angegeben[8]).

Anthron ist viel weniger reaktiv als das tautomere Anthranol. Jod, Brom, Eisenchlorid und Amylnitrit greifen kalte alkoholische Lösungen von Anthron nicht an, nur beim Kochen der Lösung oder in rasch enolisierenden Medien tritt mit diesen Stoffen Reaktion ein. *Chromsäure* oxydiert rasch und glatt zu Anthrachinon; mit *Salpetersäure* in Eisessig

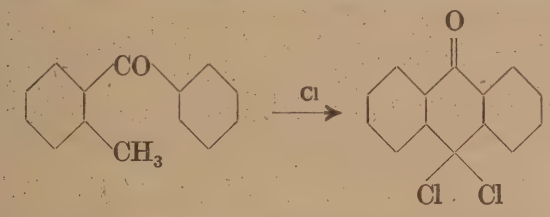
---

[1]) Griesheim-Elektron, D.R.P. 249124 (1910); Frdl. 10, 575.
[2]) Brit. Dyestuffs Corp. und Perkin, D.R.P. 398309 (1920); Frdl. 14, 843.
[3]) Bayer, D.R.P. 201542 (1907); Frdl. 9, 682.
[4]) Battegay und Hueber, Bl. [4] 33, 1094 (1923).
[5]) v. Braun und Bayer, B. 58, 2667 (1925).
[6]) Barnett und Matthews, Soc. 123, 380 (1923).
[7]) Eckert und Pollak, M. 38, 11 (1917). — Barnett und Matthews, Soc. 123, 2549 (1923).
[8]) Liebermann und Topf, A. 212, 7 Anm. (1882).

vermochten K. H. Meyer und Sander[1]) jedoch das Anthron mit 80% Ausbeute zu *ms*-Nitro-anthron zu nitrieren, einer Verbindung, die auch direkt aus Anthracen erhalten werden kann (vgl. S. 100).

Gegen *Zinn* und Salzsäure ist Anthron bei nicht zu hoher Konzentration beständig, *Zink* und Salzsäure reduzieren dagegen leicht zu einem Gemisch von α-Anthra-pinakolin und Dianthranyl[2]) (vgl. S. 173, 174).

*Chlor* und *Brom* wirken in Schwefelkohlenstoff und Chloroform ziemlich energisch ein. Goldmann[3]) erhielt bei Einwirkung eines Mols Brom auf 1 Mol Anthron *ms*-Brom-anthron, überschüssiges Brom liefert *ms*-Dibrom-anthron (Anthrachinon-bromid), eine ziemlich zersetzliche Verbindung. Chlor reagiert mit Anthron so heftig, daß nur die Dichlorverbindung gefaßt werden konnte. Sie ist identisch mit der von Thörner und Zincke[4]) durch Einwirkung von Chlor auf *o*-Tolyl-phenyl-keton erhaltenen Verbindung:




Viele *Bz*-Chlor- und Brom-anthrone sind von Eckert und Tomaschek, sowie von Barnett dargestellt worden[5]).

Anthron und seine Derivate bilden *Perjodide*, die sich sowohl von der Anthronstufe aus durch Jod als auch von der Anthrachinon- und Oxanthron-Stufe aus durch Einwirkung von Jodwasserstoff bilden. Die besten Ausbeuten (bis 70%) werden erzielt, wenn man Anthrachinon und Jodwassertoff oder Anthron, Jod und Jodwasserstoff aufeinander wirken läßt, die schlechtesten (bis 50%), wenn man Anthron und Jodwasserstoff zusammenbringt. Man geht am besten so vor, daß man überschüssigen Jodwasserstoff in Benzol mit benzolischen Lösungen der Stoffe im Dunkeln längere Zeit reagieren läßt. Die entstehenden Produkte bilden jodähnliche Krystalle, die sich aus jodhaltigem Benzol umkrystallisieren lassen, sonst aber leicht unter Ausscheidung der organischen Grundlage (Anthron und Derivate) zerfallen. Es scheinen verschiedene Typen solcher Additionsverbindungen zu existieren[6]).

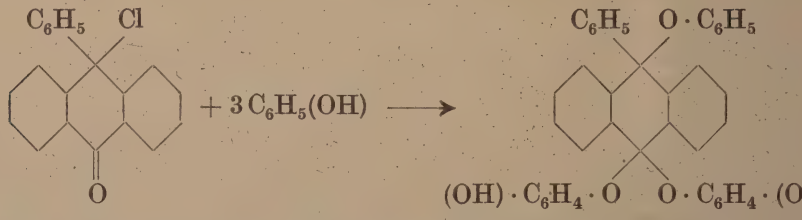
Über das oben erwähnte ***ms*-Brom-anthron** kann man vom Anthron leicht in die Dianthranylreihe gelangen. So liefert Brom-anthron mit Ammoniak 9-Brom-dihydro-dianthron[7]); beim Kochen mit Kupferpulver in Xylol gibt Brom-anthron in glatter Reaktion Dihydro-dianthron[8]). Auch Schwefelwasserstoff, Jodwasserstoff sowie manche organische Stoffe reduzieren es leicht zum Dihydro-dianthron.

[1]) K. H. Meyer und Sander, A. **396**, 149 (1913).
[2]) K. H. Meyer und Sander, A. **396**, 133 (1913). — Barnett und Matthews, Soc. **123**, 380 (1923). [3]) Goldmann, B. **20**, 2436 (1887); **21**, 1176 (1888).
[4]) Thörner und Zincke, B. **10**, 1477 (1877).
[5]) Eckert und Pollak, M. **38**, 11 (1917). — Eckert und Tomaschek, M. **39**, 839 (1918). — Barnett und Matthews, Soc. **123**, 2549 (1923).
[6]) Liebermann, Glawe und Lindenbaum, B. **37**, 3337 (1904). — Liebermann und Mamlock, B. **38**, 1784 (1905).
[7]) K. H. Meyer und Sander, A. **396**, 133 (1913).
[8]) K. H. Meyer, A. **379**, 44 (1911).

Durch Hydrolyse mit kochendem wäßrigem Aceton entsteht aus *ms*-Brom-anthron Oxanthron[1]). Methylalkohol liefert analog Methoxanthron, Eisessig entsprechend Acetoxanthron. Mit Ammoniak und Aminen entsteht nicht das zu erwartende Amin, sondern je nach dem angewandten Amin das schon erwähnte 9-Brom-dihydro-dianthron, Dihydro-dianthron oder Dianthron[2]). Primäre aromatische Amine liefern dagegen Arylamino-anthrone. Mit Resorcin reagiert Brom-anthron sehr leicht auch ohne Zusatz eines Kondensationsmittels.

*ms-Dihalogen-anthrone* sind vermöge ihrer beiden leicht beweglichen Halogenatome gleichfalls zu vielen Umsetzungen fähig. So liefert Dibrom-anthron mit Hydroxylamin Anthrachinon-oxim; Dichlor-anthron kondensiert sich mit Dialkyl-anilin zu Derivaten des Diphenyl-anthrons (vgl. S. 159).

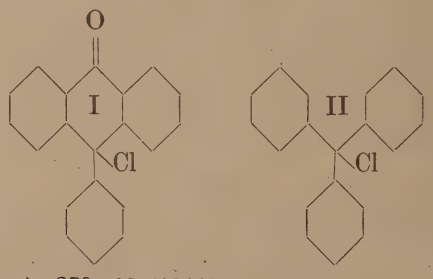
Eine noch größere Reaktivität des Halogenatoms als die einfachen Halogen-anthrone weisen naturgemäß die *ms-Phenyl-ms-halogen-anthrone* auf. Mit aliphatischen Alkoholen werden glatt Äther der Phenyl-oxanthrone gebildet, mit ein- und mehrwertigen Phenolen tritt ebenfalls Kondensation ein. Während aber Resorcin ein Derivat des Diphenyl-anthrons liefert, führt die Kondensation mit einwertigen Phenolen unter gleichteitigem Angriff der Carbonylgruppe zu Derivaten des hypothetischen Trioxy-dihydro-anthracens (IX, S. 145).




Benzol reagiert mit Phenyl-chlor-anthron in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Bildung von 9,9-Diphenyl-anthron[3]).

Die ***ms*-Alkyl-** und **Aryl-*ms*-halogen-anthrone** entstehen nach Liebermann[4]) leicht aus den in großer Zahl bekannten Alkyl- und Aryl-oxanthronen durch Phosphorpentachlorid, ja sogar schon beim Einleiten von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in die kalten benzolischen oder chloroformischen Lösungen der Oxanthrone.

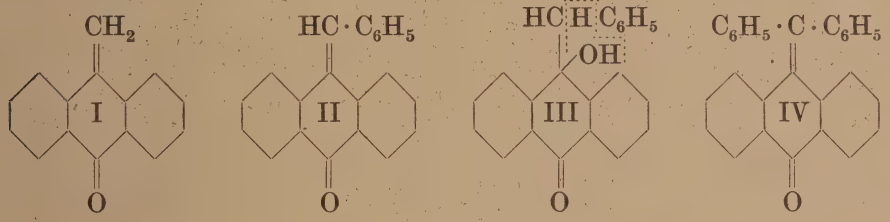
Auf die Analogie des Phenyl-chlor-anthrons (I) zu Triphenyl-chlormethan (II) wies schon Liebermann[5]) hin.



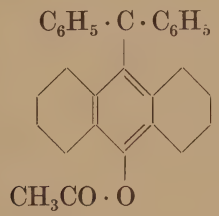

[1]) K. H. Meyer, A. **379**, 63 (1911).
[2]) K. H. Meyer und Sander, A. **396**, 134 (1913). — Barnett, Cook und Grainger, Soc. **121**, 2059 (1922). [3]) Haller und Guyot, C. r. **121**, 102 (1895).
[4]) Liebermann, A. **212**, 85 (1882). — Liebermann, Glawe und Lindenbaum, B. **37**, 3341 (1904).
[5]) Liebermann, Glawe und Lindenbaum, B. **37**, 3341 (1904).

Er beobachtete auch tatsächlich ein ähnliches Verhalten beider Verbindungen gegen Metalle. Zink, Quecksilber und Silber reagieren nämlich mit allen Alkyl-chlor-anthronen, besonders aber Phenyl-chlor-anthron unter Auftreten mehr oder minder deutlicher Farberscheinungen. Mit verfeinerter Methodik konnte Schlenk[1]) dann zeigen, daß beim Kochen von Phenyl-chlor-anthron in Ligroin mit Kupferbronze unter einer Kohlensäureatmosphäre braune Krystalle entstehen, die sich unter Luftabschluß mit roter Farbe in Äther, Benzol usw. lösen. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab, daß das Produkt zu 33 % aus dem *Radikal* Phenyl-anthronyl, zu 66 % aus der dimolekularen Verbindung bestand.

Vermöge seiner reaktiven Methylengruppe ist Anthron zu mancherlei *Kondensationen* mit Nitrosokörpern, Aldehyden, Ketondichloriden und Säureorthochloriden befähigt. So geht es mit Nitroso-dimethylanilin die Azomethin-Kondensation ein[2]). Beim Kochen in Pyridin läßt es sich durch Piperidin mit Benzaldehyd zum *Benzal-anthron* (II) kondensieren[3]), das schon Levi[4]) durch Wasserabspaltung aus Benzyl-oxanthron erhielt („Dehydrobenzyl-oxanthranol"):




Nach Padova[5]) kondensiert sich Anthron nicht mit Benzophenon, wohl aber mit Benzophenon-chlorid zu *Anthrafuchson* (IV). Dieses ist mit Zink und Eisessig reduzierbar zu einem 9-Diphenylmethyl-anthranol-acetat, wahrscheinlich über Diphenylmethyl-anthron, das durch den Eisessig enolisiert und dann acetyliert wird:

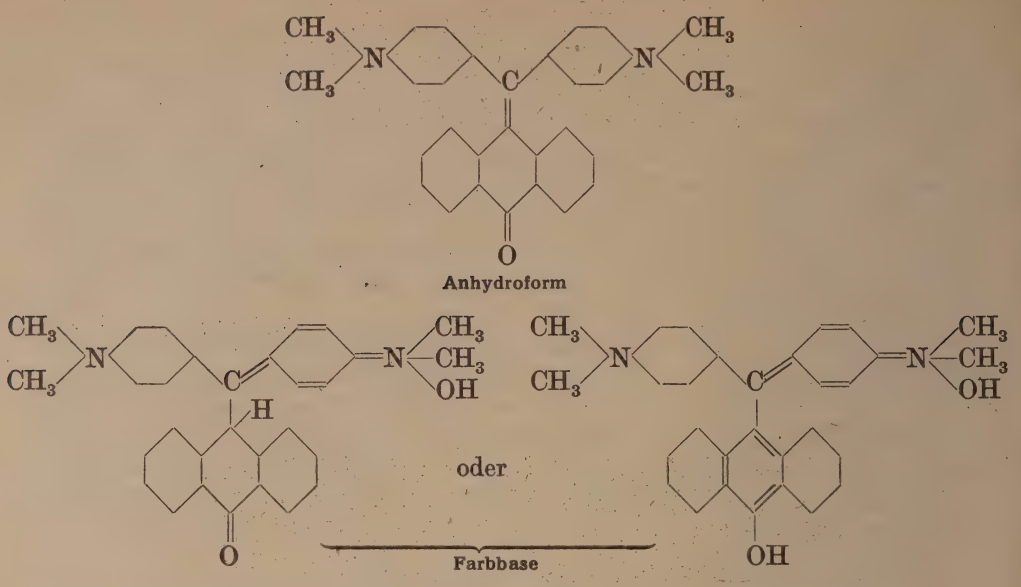



Anthrafuchson ist in festem Zustande ein Trimeres, das in Lösung dissoziiert; in Äthylenbromid ist die Dissoziation vollständig. Die Lösungen sind gelb bis rot gefärbt.

Ein Tetramethyl-diamino-anthrafuchson:

---

[1]) Schlenk, A. **394**, 191 (1912).
[2]) Kaufler und Suchannek, B. **40**, 518 (1907).
[3]) Haller und Padova, C. r. **141**, 857 (1905). — Bad., D.R.P. 172930 (1904); Frdl. **8**, 306.
[4]) Levi, B. **18**, 2152 (1885). — Bach, B. **23**, 1567 (1890).
[5]) Padova, C. r. **143**, 121 (1906); C. r. **149**, 217 (1909).




erhielt Mason[1]) durch Kondensation von Anthron mit Michlers Keton unter der Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Der Körper bildet glänzend rote Nadeln vom Schmelzpunkt 264—265° und löst sich in alkoholischer Salzsäure unter Bildung eines tief blauen Mono-hydrochlorids, das durch Wasser zur unbeständigen Ammoniumbase hydrolysiert wird. Mason gibt der Verbindung der dem Naphtholblau nachgebildeten Namen *Anthranolbau*. Die mit Säurechloriden entstehenden Acylderivate der Enolform färben besonders Seide grünblau, doch findet bei längerem Kochen Nachdunkeln infolge Hydrolyse statt.

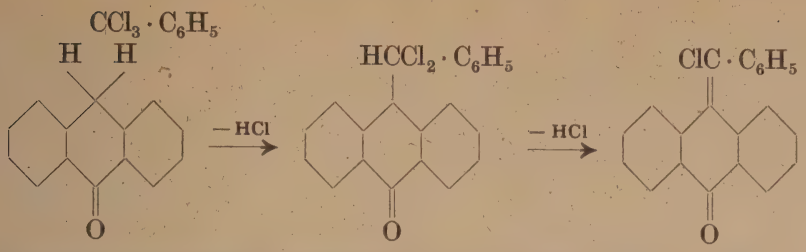
Die Muttersubstanz dieser Methylen-anthrone (II u. IV), das **Methylen-anthron** (Methylen-anthrachinon, Anthrachinon-methid, I) selbst, erhielt K. H. Meyer[2]) aus frisch bereitetem Anthranol und Formaldehyd.

Nach Barnett und Matthews[3]) soll sich zur Enolisierung des Anthrons in diesem Falle Piperidin sehr empfehlen. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak liefert Methylen-anthron das gelbe, violett fluoreszierende Lösungen bildende $\alpha,\beta$-Dianthranyl-äthan:

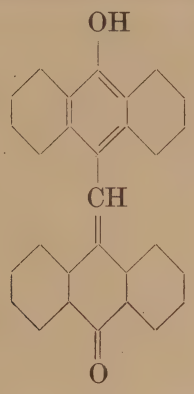
Mit Benzo-trichlorid reagiert Anthron unter Abspaltung zunächst eines Moleküls Salzsäure und Bildung von Phenyl-dichlormethyl-anthron, das beim Erhitzen mit Pyridin ein weiteres Molekül Salzsäure abspaltet, um in Phenyl-$\omega$-chlor-anthra-chinomethan[4]) überzugehen:

---

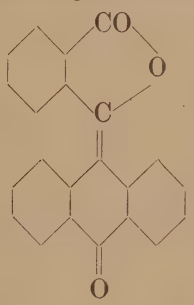
[1]) Mason, Soc. **123**, 1546 (1923).
[2]) K. H. Meyer, A. **420**, 134 (1920); D.R.P. 330550 (1919); Frdl. **13**, 836.
[3]) Barnett und Matthews, B. **59**, 767 (1926).
[4]) Padova, C. r. **149**, 217 (1909).



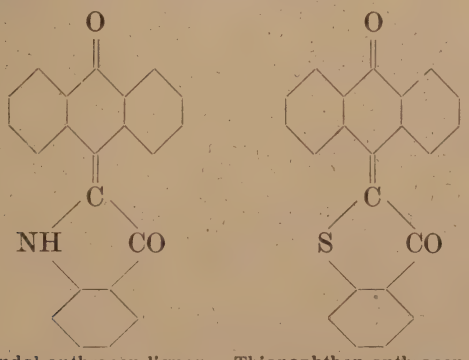

Auch mit Chloroform reagiert Anthron unter Bildung eines dunkelroten, hochschmelzenden Produktes, vielleicht 10-Oxanthranyl-9-anthrachinomethan[1]):




Phthalylchlorid und Anthron geben Phthalyliden-anthron[2]):




Mit Isatinchlorid und mit Dibrom-oxy-thionaphthen kondensiert sich Anthron unter Bildung von *Indolignonen*[3]):



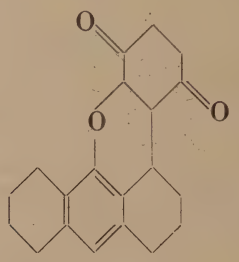

Indol-anthracen-lignon Thionaphthen-anthracen-lignon

[1]) Padova, C. r. **148**, 290 (1909). [2]) Padova, C. r. **149**, 217 (1909).
[3]) Friedländer, B. **42**, 1061 (1909). — Kalle & Co., D.R.P. 193272 (1907); Frdl. **9**, 606. — Vgl. Höchst, D.R.P. 242053 (1910); Frdl. **10**, 532.

Mit überschüssigen *aromatischen Aminen* erhitzt, liefert Anthron, wohl nach voraufgehender Enolisierung, kleine Mengen von Aryl-anthraminen. Auch Methylaminlösung wirkt beim Erhitzen im Rohr auf Anthron unter Bildung des sehr zersetzlichen, grün fluoreszierenden N-Methyl-*ms*-anthramins[1]) (vgl. S. 117).

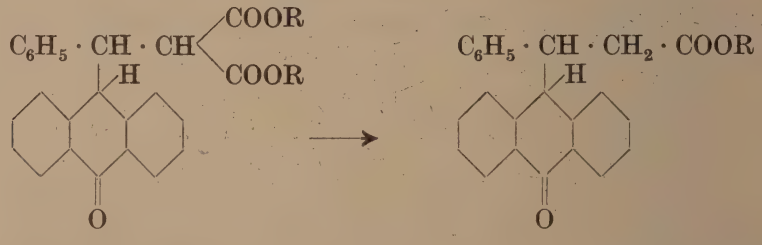
*Grignard-Lösungen* treten mit Anthron nur dann in Reaktion, wenn man mindestens 2,5 Mole der Alkylmagnesium-verbindung auf 1 Mol Anthron anwendet. Es entstehen dann in der Kälte die *ms*-Alkyl-dihydro-anthranole, die bei gelindem Erwärmen unter Wasserabspaltung in die *ms*-Alkyl-anthracene übergehen[2]). Es ist dies eine schöne Methode, zu den sonst etwas schwer zugänglichen *ms*-Alkyl-anthracenen zu gelangen.

Anthron und seine Seitenkernderivate lassen sich mit Benzochinon und Chloranil zu blauen bis grünen Küpenfarbstoffen kondensieren[3]). Die Produkte scheinen sehr hochmolekular zu sein, und es ist unwahrscheinlich, daß ihnen die vorübergehend vermutete einfache Konstitution



zukommt.

Schließlich sei auch erwähnt, daß Anthron mit ungesättigten $\beta$-Diketonen wie Benzal-malonester und Benzal-acetessigester sowie auch mit Benzal-aceto-phenon Anlagerungsverbindungen[4]) gibt, von denen die ersteren so labiler Art sind, daß es nur bei der Verbindung aus Benzal-malonester gelang, durch Hydrolyse und Kohlensäureabspaltung zum Anthronyl-phenyl-propionsäure-ester zu gelangen:




***ms*-Alkyl- und Aryl-Derivate des Anthrons** sind in größerer Zahl bekannt. Goldmann[5]) und Hallgarten[6]) gelangten zu *ms*-Dimethyl-,

---

[1]) K. H. Meyer und Schlösser, A. **420**, 126 (1920).

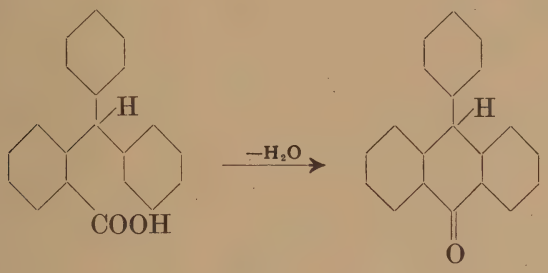
[2]) Krollpfeiffer und Branscheid, B. **56**, 1617 (1923). — Sieglitz und Marx, B. **56**, 1619 (1913).

[3]) Höchst, D.R.P. 251020 (1911); Frdl. **11**, 711; 267417 (1912); Frdl. **11**, 713.

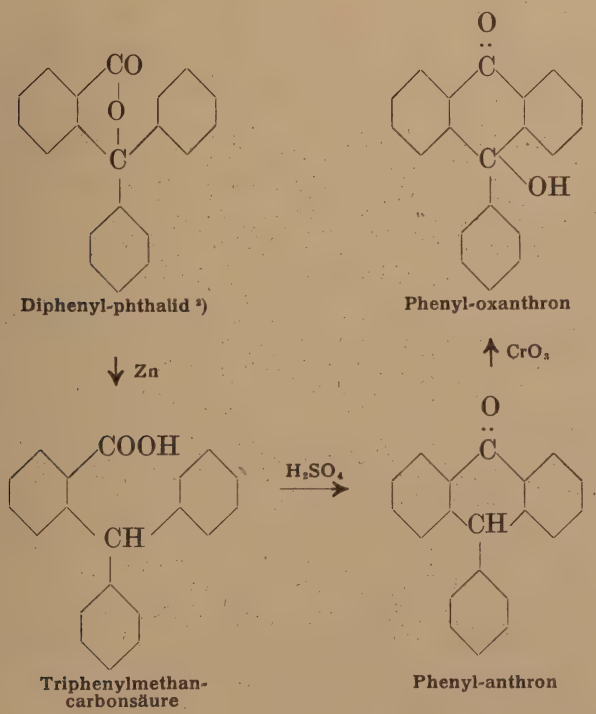
[4]) Meerwein, J. pr. [2] **97**, 284 (1918).

[5]) Goldmann, B. **21**, 1176 (1888). [6]) Hallgarten, B. **21**, 2508 (1888).

Diäthyl-, Dipropyl- und Dibenzyl-anthron durch längeres Kochen alkalischer Anthranol-lösungen mit den entsprechenden Alkyl-halogeniden. Hallgarten beschreibt auch ein *ms*-Amyl-anthron, das aber im Widerspruch mit seiner Konstitution fluoreszierende Lösungen geben soll. *ms-Phenyl-anthron* wurde zuerst von Baeyer[1]) aus Triphenylmethan-*o*-carbonsäure durch wasserentziehende Mittel, am besten Schwefelsäure, erhalten:

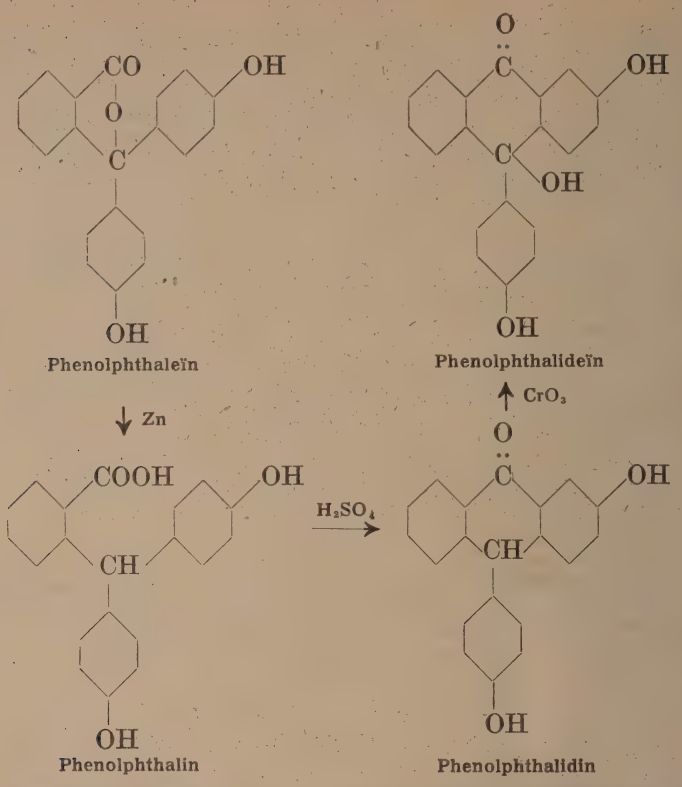



An dieser Stelle sei durch die folgenden Zusammenstellungen noch einmal auf die nahen Beziehungen zwischen Triphenylmethanderivaten und Anthracenderivaten hingewiesen (vgl. auch S. 150, 168).




[1]) Baeyer, A. 202, 54 (1880).

[2]) Über einen anderen genetischen Zusammenhang zwischen Diphenylphthalid und Phenyl-oxanthron siehe Haller und Guyot, Bl. [3] 17, 876—877 (1897).

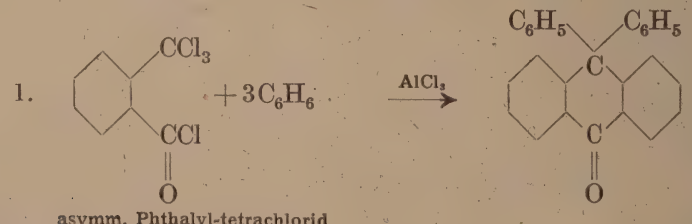



Nicht empfehlenswert ist die Darstellung des *9-Phenyl-anthrons* aus 9-Brom-anthron und Benzol mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion[1]). Sie ist im übrigen auf Benzol beschränkt; schon beim Toluol versagt sie.

Nach der Baeyerschen Methode sind auch *Bz*-hydroxylierte, methylierte und methoxylierte Anthrone dargestellt worden. Ein *ms*-Methylanthron von auffallend niedrigem Schmelzpunkt (vgl. Tabelle 19) erhielten Barnett und Matthews[2]) durch Verseifung des Methyl-anthranyl-methyläthers.

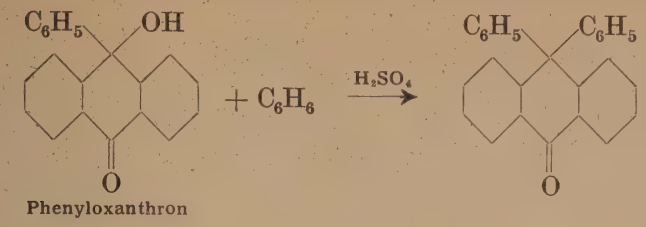
9-Phenyl-anthron zeigt bei der Reduktion mit Zinkstaub ein ganz charakteristisch verschiedenes Verhalten in saurer und alkalischer Lösung: mit Ammoniak entsteht 9-Phenyl-anthracen, mit Salzsäure 10,10′-Diphenyl-dianthranyl[3]).

*ms-Diphenyl-anthron* ist von Baeyer zwar zuerst dargestellt, aber nicht näher untersucht worden. Nach verschiedenen anderen Methoden gewonnen und als Diphenyl-anthron zuerst erkannt wurde der Körper von Haller und Guyot[4]). Sie erhielten ihn auf folgenden vier Wegen:

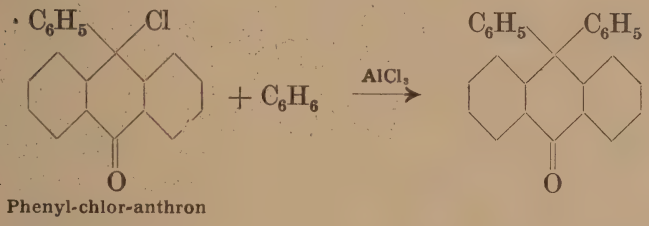



asymm. Phthalyl-tetrachlorid

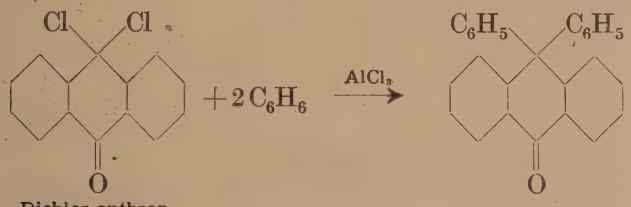
[1]) Barnett, Soc. **123**, 2631 (1923). [2]) Barnett u. Matthews, B. **59**, 767 (1926).
[3]) Barnett u. Cook, Soc. **123**, 2631 (1923).
[4]) Haller u. Guyot, C. r. **121**, 102 (1895). — Haller u. Guyot, Bl. [3] **17**, 873 (1897).

2. 

Phenyloxanthron

3. 

Phenyl-chlor-anthron

4. 

Dichlor-anthron

Tabelle 19.

**meso-Derivate des Anthrons** (vgl. auch S. 159).

| | Schmelzpunkt | Autor |
|---|---|---|
| 9-Oxo-9,10-dihydro-anthracen (Anthron) | 150—155° | Padova, A. ch. [8] **19**, 372 |
| | 151,5° | Bezdzik u. Friedländer, M. **30**, 875 |
| | 154° | Barnett und Matthews, Soc. **123**, 380 |
| | 161° | Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 144 |
| | 163—170° | Liebermann u. Topf, A. **212**, 6. — Orndorff u. Bliss, Am. **18**, 454 |
| 10-Nitro-anthron-(9) | 136—137° | K. H. Meyer und Sander, A. **396**, 149 |
| | 148° (Zers.) | Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 177 |
| 10-Chlor-anthron-(9) | 225° (Zers.) | Matthews, Soc. **1926**, 236 |
| 10-Brom-anthron-(9) | 148—151° | Goldmann, B. **20**, 2437 |
| 10,10-Dibrom-anthron-(9) | 157° | Goldmann, B. **20**, 2436 |
| 10,10-Dichlor-anthron-(9) | 132—133° | Thörner u. Zincke, B. **10**, 1479 |
| | 132—134° | Goldmann, B. **21**, 1176 |
| 10-Brom-10-nitro-anthron-(9) | — | Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 181 |

| | Schmelzpunkt | Autor |
|---|---|---|
| 10-Methyl-anthron-(9) | 65° | Barnett u. Matthews, B. 59, 767 |
| 10-Isoamyl-anthron-(9) | 252—253° | Hallgarten, B. 21, 2509 |
| 10-Benzyl-anthron-(9) | 183—184° | Bach, B. 23, 2529 |
| 10-Phenyl-anthron-(9) | 141—144° | Baeyer, A. 202, 55 |
| 10-Isoamyl-10-phenyl-anthron-(9) | 139° | Jüngermann, B. 38, 2870 |
| 10,10-Dimethyl-anthron-(9) | 93—94° | Hallgarten, B. 21, 2508 |
| 10,10-Diäthyl-anthron-(9) | 136° | Goldmann, B. 21, 1180 |
| 10,10-Dipropyl-anthron-(9) | 124° | Hallgarten, B. 22, 1069 |
| 10,10-Dibenzyl-anthron-(9) | 217° | Hallgarten, B. 21, 2509 |
| | 227° | Barnett u. Matthews, Soc. 123, 380 |
| 10,10-Diphenyl-anthron-(9) | 192° | Haller u. Guyot, Bl. [3] 17, 878 |
| 10-Äthyl-10-chlor-anthron-(9) | 88—89° | Liebermann, A. 212, 87 |
| 10-Äthyl-10-brom-anthron-(9) | 123° | Liebermann, A. 212, 96 |
| 10-Isobutyl-10-chlor-anthron-(9) | 78° | Liebermann, A. 212, 87 |
| 10-Isoamyl-10-chlor-anthron-(9) | 85° | Liebermann u. Landshoff, B. 14, 459 |
| 10-Isoamyl-10-brom-anthron-(9) | 97—98° | Jüngermann, B. 38, 2868 |
| 10-Benzyl-10-chlor-anthron-(9) | ca. 95—102° | Bach, B. 23, 2527 |
| 10-Phenyl-10-chlor-anthron-(9) | 168—169° | Liebermann, Glawe u. Lindenbaum, B. 37, 3338 |
| | 164° | Haller u. Guyot, Bl. [3] 17, 876 |
| 10-Phenyl-10-brom-anthron-(9) | 145—147° | Liebermann, Glawe u. Lindenbaum, B. 37, 3338 |
| 10-Äthyl-10-nitro-anthron-(9) | 102° | Liebermann u. Landshoff, B. 14, 474. — Meisenheimer u. Connerade, A. 330, 176 |

Homologe des Diphenyl-anthrons stellte Guyot[1]) nach diesen Methoden dar. Nach der vierten Methode ist auch Anisol kondensiert worden[2]).

Diphenyl-anthron läßt sich mit Zink und Eisessig leicht zu 9,9-Diphenyl-9,10-dihydro-anthracen reduzieren. Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagiert es nicht.

Diphenyl-anthron ist nach Haller und Guyot[3]) ein Chromophor, wenn auch ein schwächerer als Anthrachinon. Während Mono-amino-

[1]) Guyot, Bl. [3] 17, 966 (1897); Bl. [3] 17, 982 (1897).
[2]) Scharwin, Naumoff und Sandurin, B. 37, 3618 (1904).
[3]) Haller und Guyot, C. r. 136, 535 (1903).

anthrachinon bereits rot ist, besitzt Amino-diphenyl-anthron nur gelbe Farbe. Tetra-alkyl-derivate vom Diamino-diphenyl-anthron haben Haller und Guyot aus Dichlor-anthron und Dialkyl-anilin mit Aluminiumchlorid hergestellt. Das Tetramethyl-derivat bildet chloranilähnliche Blättchen; seine Salze sind farblos. Ähnliche Eigenschaften besitzt das Äthylderivat.

Auch vom Monophenyl-anthron sind Derivate bekannt, die durch Substitution des *ms*-ständigen Phenyls entstanden sind[1]). *ms*-Brom-anthron liefert beim bloßen Kochen seiner benzolischen Lösung mit Resorcin das *ms*-Resorcyl-anthron, einen nicht fluoreszierenden Körper, der beim Acetylierungsversuch *enolisiert* wird und dann ein stark fluoreszierendes Triacetylderivat liefert:

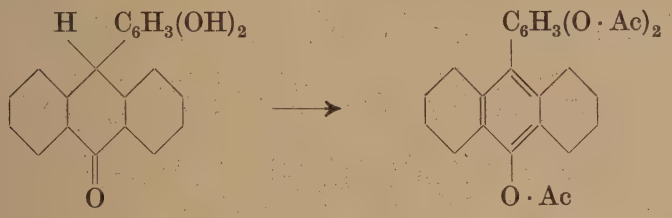
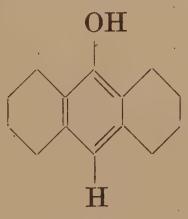



Tabelle 20.

**Derivate des Methylen-anthrons.**

| | Schmelzpunkt | Farbe | Autor |
|---|---|---|---|
| Methylen-anthron | 148° | hellgelb | K. H. Meyer, A. 420, 134 |
| Benzyliden-anthron | 127°<br>117° | gelb<br>rot[2]) | Levi, B. 18, 2153<br>Tschilikin, B. 47, 1055 |
| Anthrafuchson | 195—197° | gelb bis rot[3]) | Padova, C. r. 143, 122 |
| Tetramethyl-diamino-anthrafuchson | 264—265° | rot | Mason, Soc. 123, 1546 |

### b) Anthranol.

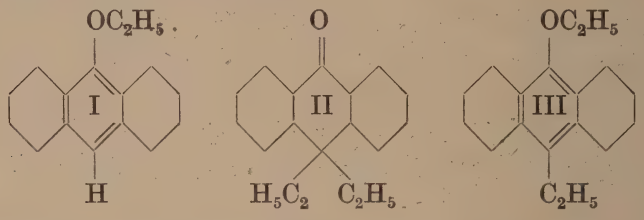



Anthranol ist das instabile Desmotrope des Anthrons (vgl. S. 199). K. H. Meyer[4]) hat als erster das wahre Anthranol dargestellt, indem er durch Kochen von Anthron mit Alkali bereitete alkalische Anthranollösungen bei tiefer Temperatur ansäuerte. Anthranol bildet braungelbe Nadeln, die glatt schon in der Kälte in Alkali mit intensiv gelber Farbe löslich sind und deren Lösungen in organischen Medien intensive blaue Fluores-

[1]) Liebermann und Mamlock, B. 38, 1797 (1905).
[2]) Im Exsiccator rot; an der Luft gelb werdend.
[3]) In Lösung. [4]) K. H. Meyer, A. 379, 37 (1911).

zenz aufweisen. Es geht äußerst leicht beim Schmelzen, ja schon beim Aufbewahren im Exsiccator zum größten Teil in Anthron über. Einen eindeutigen Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht. Sie beginnt vielmehr von 120° an zu sintern, um dann bis 152° klar zusammenzuschmelzen. Beim Eintauchen in ein heißes Bad von 120° schmilzt sie sofort. Während Anthron, wenigstens solange es wirklich in der Ketoform vorliegt, gegen schwache Oxydationsmittel recht beständig ist, wird Anthranol von solchen Reagentien, ja schon von atmosphärischem Sauerstoff zu Dihydro-dianthron oxydiert.

Die Alkylierung in alkalischer Lösung mit Äthyljodid liefert nach Goldmann[1]) drei Produkte: 1. den *Äthyl-äther*; 2. *ms-Diäthyl-anthron*; 3. den *ms-Äthyl-anthranol-äthyläther*.




Das erste Produkt gibt selbst bei gemäßigter Oxydation Anthrachinon, während das isomere C-Alkylderivat Äthyl-oxanthron liefern müßte. Die Verbindung ist also tatsächlich als O-Äther aufzufassen. Das zweite Produkt, das krystallisierte Diäthyl-anthron zeichnet sich vor dem Anthranol-äther durch große Beständigkeit aus; erst längeres Kochen mit Chromsäure in Eisessig führt zum Anthrachinon. Das dritte Produkt endlich, das aus dem Reaktionsgemisch nur mit Hilfe des Pikrates abgetrennt werden konnte, wird durch Oxydation in der Kälte in *ms*-Äthyl-oxanthron übergeführt. Eine C-Äthylverbindung mit freier Hydroxylgruppe existiert nicht. Das C-Phenyl-anthranol dagegen erhielt K. H. Meyer[2]) durch Enolisierung des *ms*-Phenyl-anthrons. Das Phenylderivat ist noch unbeständiger als das Anthranol selbst.

Bei der Alkylierung des Anthranols mit anderen Alkylhalogeniden erhielt Hallgarten[3]), abgesehen von einem *ms*-Amyl-anthron (?), nur *ms-Dialkyl-anthrone*. K. H. Meyer und Schlösser[4]) erhielten aber beim Alkylieren von Anthranol mit Methyljodid den *ms-Methyl-anthranol-methyläther*. Dialkylsulfate und Alkyl-*p*-toluol-sulfonate geben keine Spur von C-Alkylverbindungen, sondern glatt die O-Äther[5]).

Die aus den Äthern leicht erhältlichen *ms*-Halogenderivate zeigen im Gegensatz zu den Äthern nur sehr schwache Fluoreszenz. Die Äther werden sehr leicht, schon durch ganz kurzes Erhitzen mit Eisessig und einigen Tropfen Schwefelsäure oder Kochen mit *2 n*-Salzsäure entalkyliert. Mit Pyridin und Brom bilden sie *Additionsprodukte*[6]).

Über die Kupplung von Phenoläthern mit Diazoniumverbindungen

---

[1]) Goldmann, B. **21**, 1176 (1888); B. **21**, 2505 (1888).

[2]) K. H. Meyer und Sander, A. **396**, 133 (1913).

[3]) Hallgarten, B. **21**, 2508 (1888).

[4]) K. H. Meyer und Schlösser, A. **420**, 126 (1920).

[5]) K. H. Meyer, Irschick und Schlösser, B. **47**, 1741 (1914). — K. H. Meyer und Schlösser, A. **420**, 126 (1920). — K. H. Meyer und Schlösser, A. **420**, 126 (1920). — Barnett, Soc. **123**, 1994 (1923).

[6]) Barnett, Soc. **123**, 1994 (1923).

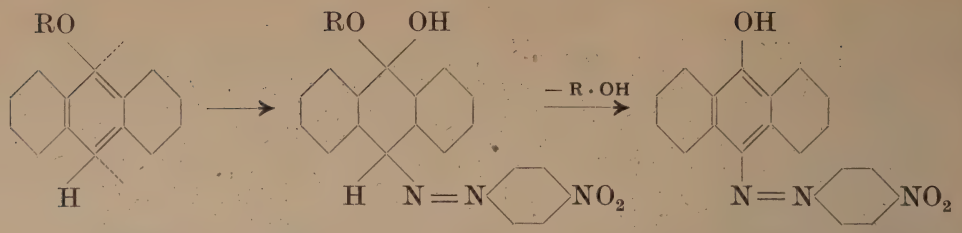
Tabelle 21.

**Funktionelle und meso-Derivate des Anthranols** (vgl. auch S. 193—195).

| | Schmelzpunkt | Fluoreszenz der Lösung | Autor |
|---|---|---|---|
| 9-Oxy-anthracen (Anthranol) | kein eindeutiger Schmelzpunkt | blau | K. H. Meyer, A. **379**, 37 |
| 9-Methoxy-anthracen | 94° | blau | K. H. Meyer u. Schlösser, A. **420**, 128 |
| | 97—98° | | Barnett u. Matthews, Soc. **123**, 380 |
| 9-Äthoxy-anthracen | 73° | blau | K. H. Meyer u. Schlösser, A. **420**, 132 |
| 9-Acetoxy-anthracen | 126—131° | — | Liebermann u. Topf, B. **9**, 1202 |
| | 132—134° | — | Barnett u. Matthews, Soc. **123**, 380 |
| | 133° | | K. H. Meyer, A. **379**, 76 |
| | 136° | | Barnett u. Cook, Soc. **123**, 2631 |
| 9-Benzyloxy-anthracen | 170—172° | — | Barnett u. Matthews, Soc. **123**, 380 |
| 9-Methyl-10-methoxy-anthracen | 147° | blau | K. H. Meyer u. Schlösser, A. **420**, 130 |
| 9-Methyl-10-acetoxy-anthracen | 167° | — | Barnett u. Matthews, B. **59**, 767 |
| 9-Phenyl-10-oxy-anthracen | sehr zersetzlich | grünblau | K. H. Meyer u. Sander, A. **396**, 141 |
| 9-Phenyl-10-methoxy-anthracen | 161—163° | violett | Barnett u. Cook, Soc. **123**, 2631 |
| 9-Phenyl-10-acetoxy-anthracen | 165—166° | blau | Baeyer, A. **202**, 57 |
| 9-Phenylamino-10-oxy-anthracen | 155° | gelbgrün | K. H. Meyer u. Sander, A. **396**, 146 |
| 9-β-Naphthylamino-10-oxy-anthracen | 187—188° | gelbgrün | K. H. Meyer u. Sander, A. **396**, 149 |
| 9-Nitro-10-methoxy-anthracen | 156° | — | Meisenheimer, A. **323** 205 |
| 9-Nitro-10-acetoxy-anthracen | 182° | — | K. H. Meyer u. Sander, A. **396**, 151 |
| 9-Nitro-10-benzyloxy-anthracen | 238° (Zers.) | — | K. H. Meyer u. Sander, A. **396**, 151 |
| 9-Chlor-10-methoxy-anthracen | 154° | sehr schwach | K. H. Meyer u. Schlösser, A. **420**, 129 |
| 9-Brom-10-methoxy-anthracen | 145° | sehr schwach | K. H. Meyer u. Schlösser, A. **420**, 129 |

verdanken wir K. H. Meyer[1]) einige aufschlußreiche Arbeiten. Er fand, daß Anthranoläther leichter als Naphtholäther, diese wieder leichter als Phenoläther kuppeln. Im Falle des Anthranoläthers findet bei der Kupplung stets quantitative Abspaltung der Alkylgruppe statt. Aus Anthranoläthern wurde so immer dasselbe *p-Nitro-benzol-azo-anthranol* erhalten, aus Alkyl-anthranol-äthern die entsprechenden Alkyl-nitro-benzol-azo-anthranole. K. H. Meyer nimmt folgenden Reaktionsverlauf an:

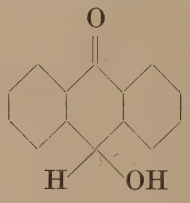
[1]) K. H. Meyer, Irschick und Schlösser, B. 47, 1741 (1914).




Anthranol-methyläther gibt mit Nitrilen in Benzol unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids *Ketimide*, deren zugehörige Ketone z. T. von einer überraschenden Unbeständigkeit sind[1]). Das Methoxy-anthraphenon zerfällt z. B. beim Erwärmen mit 2 n-Salzsäure so rasch und weitgehend in Anthron und Essigsäure, daß das Keton bei der Verseifung des Ketimids nur in sehr geringer Menge gefaßt werden kann. Weiteres S. 127.

Frisch bereitetes Anthranol kondensiert sich mit überschüssigem Formaldehyd zu Anthrachinon-methid (Methylen-anthron[2])).

### c) Oxanthron.




Wahres Oxanthron ist zuerst von K. H. Meyer[3]) aus *ms*-Brom-anthron durch Hydrolyse mit kochendem wäßrigem Aceton erhalten worden. Sehr glatt, ohne Bildung auch nur einer Spur Anthrachinon konnte er es auch aus Anthracen durch Oxydation mit Brom in wäßrigem Aceton gewinnen[4]). Es ist eine farblose, krystalline, nicht fluoreszierende Substanz, die bei 167° unter Zersetzung schmilzt. Sie ist gegen kaltes wäßriges Alkali beständig; in kochendem Alkali geht sie unter Enolisierung mit roter Farbe in Lösung. Zink und Eisessig reduzieren Oxanthron im Gegensatz zum Anthrahydrochinon schon in der Kälte leicht zu Anthranol[5]).

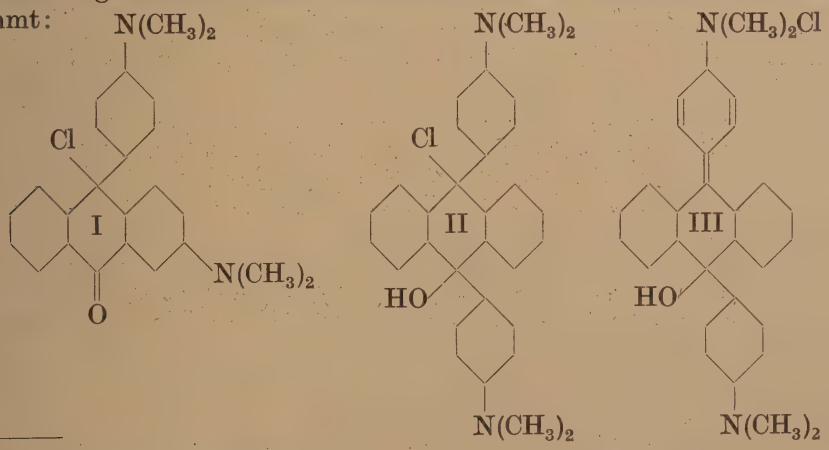
Die *Äther des Oxanthrons* können nur aus Brom-anthron durch Einwirkung von Alkoholen gewonnen werden, nicht aber aus Oxanthron selbst, da, wie Liebermann[6]) gezeigt hat, bei Versuchen, Anthrahydrochinon zu alkylieren, fast ausnahmslos C-Alkylderivate des Oxanthrons entstehen (vgl. S. 166). In sehr bequemer Weise gelangt man zu diesen C-Alkyl-oxanthronen direkt vom Anthrachinon, durch Einwirkung von Grignardschen Lösungen[7]). Man hat nur dafür Sorge zu tragen, daß sich das Anthrachinon stets im Überschuß befindet, weil sonst leicht die zweite Carbonylgruppe mit angegriffen wird (vgl. S. 170).

[1]) Krollpfeiffer, B. **56**, 2360 (1923).
[2]) K. H. Meyer, A. **420**, 134 (1920). [3]) K. H. Meyer, A. **379**, 63 (1911).
[4]) K. H. Meyer, A. **379**, 73 (1911); D.R.P. 250075 (1910); Frdl. **10**, 572.
[5]) K. H. Meyer, A. **379**, 64 (1911).
[6]) Liebermann, A. **212**, 65 (1882); B. **14**, 455 (1881); B. **21**, 1175 (1888). — Liebermann und Walder, B. **14**, 462 (1881).
[7]) Haller und Guyot, C. r. **138**, 1251 (1904); Bl. [3] **31**, 795 (1904). — Haller und Padova, C. r. **141**, 857 (1905).

Die *ms*-Alkyloxanthrone lassen sich mit Zink und Ammoniak leicht zu *ms*-Alkyl-anthracenen reduzieren; Jodwasserstoff und Phosphor erzeugt die entsprechenden Dihydro-verbindungen. Diese geben bei gemäßigter Oxydation mit Chromsäure nicht gleich Anthrachinon, sondern wieder *ms*-Alkyl-oxanthrone[1]). In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die *ms*-Alkyl-oxanthrone mit charakteristischer, gelbroter bis purpurroter Farbe auf (Phenyl-oxanthron intensiv purpurrot).

Das Hydroxyl der C-Alkyl-oxanthrone läßt sich sehr leicht durch Phosphorpentachlorid gegen Halogen austauschen, beim Phenyl-derivat sogar schon durch Einleiten von Chlor- oder Bromwasserstoff in Lösungen des Oxanthrons[2]). Die Reaktivität der Hydroxylgruppe im *ms*-Phenyl-oxanthron ist so groß, daß dieser Körper sich mit Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu Diphenyl-anthron kondensiert[3]). Haller und Guyot[4]) stellten aber fest, daß Tetramethyl-diamino-phenyl-oxanthron sich mit Benzol unter dem Einfluß von Schwefelsäure nicht kondensiert, sondern die Elemente des Benzols an die Carbonylgruppe addiert. Sie führen für diese Annahme die Umstände ins Feld, daß die hierbei entstehenden Produkte farblos sind und gefärbte Salze bilden, während Amino-diphenyl-anthrone umgekehrt stets gefärbt sind und farblose Salze bilden. Während ferner Amino-diphenyl-anthrone keine Oxime und Phenylhydrazone geben, reagieren die hier in Frage stehenden Verbindungen durchweg mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Außer mit Benzol ist diese Reaktion auch mit Toluol, Anisol, Phenetol und Dimethyl-anilin durchgeführt worden[5]). Letzteres liefert hierbei das sog. **Phthalgrün.**

Dieses wurde von O. Fischer[6]), seinem Entdecker, der es durch Kondensation von Phthaloylchlorid und Dimethyl-anilin mit Zinkstaub darstellte, als Tetramethyl-diamido-phenyl-oxanthron (I) aufgefaßt, während ihm nach Haller und Guyot[7]) auf Grund seiner Bildung durch Addition von Dimethylanilin gerade an dieses Oxanthronderivat Konstitution II oder III zukommt:




[1]) Liebermann, A. **212**, 76, 83, 107 (1882); B. **14**, 452 (1881).
[2]) Bach, B. **23**, 2527 (1890). — Liebermann, Glawe und Lindenbaum, B. **37**, 334 (1904). — Jüngermann, B. **38**, 2868 (1905).
[3]) Baeyer, A. **202**, 65 (1880). — Haller und Guyot, C. r. **121**, 102 (1895).
[4]) Haller und Guyot, C. r. **137**, 606 (1903).
[5]) Guyot und Staehling, C. r. **138**, 211 (1904). [6]) O. Fischer, A. **206**, 107 (1881).
[7]) Haller und Guyot, C. r. **125**, 221, 1158 (1897); Bl. Mulh. **72**, 268 (1906).

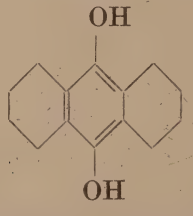
Die gefärbte Farbbase wird an der Luft rasch grün; mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht die Leukobase. Phthalgrün färbt Seide schön grün und recht lichtecht.

Tabelle 22.

**Funktionelle und meso-Derivate des Oxanthrons** (vgl. auch S. 185).

| | Schmelzpunkt | Autor |
|---|---|---|
| 10-Oxy-anthron-(9) (Oxanthron) | 167° (Zers.) | K. H. Meyer, A. **379**, 64 |
| 10-Acetoxy-anthron-(9) | 108—109° | K. H. Meyer, A. **379**, 77 |
| 10-Methoxy-anthron-(9) | 102,5° | Meisenheimer, A. **323**, 236 |
| | 102° | K. H. Meyer, A. **379**, 68 |
| | 98° | Liebermann, B. **21**, 1175 |
| 10-Äthyl-10-oxy-anthron-(9) | 107° | Liebermann, A. **212**, 68. K. H. Meyer, A. **379**, 73 |
| 10-Propyl-10-oxy-anthron-(9) | 164° | Hallgarten, B. **22**, 1071 |
| 10-Isobutyl-10-oxy-anthron-(9) | 130° | Liebermann, A. **212**, 72 |
| 10-Isoamyl-10-oxy-anthron-(9) | 125° | Liebermann, A. **212**, 73 |
| 10-Benzyl-10-oxy-anthron-(9) | 144° | Haller u. Padova, C. r. **141**, 859 |
| | 146° | Levi, B. **18**, 2152 |
| 10-Phenyl-10-oxy-anthron-(9) | 207° | Haller u. Guyot, C. r. **138**, 1251 |
| | 208° | Baeyer, A. **202**, 58 |
| | 214° | Barnett u. Cook, Soc. **123**, 2631 |
| 10-Phenyl-10-methoxy-anthron-(9) | 169—170° | Liebermann, B. **38**, 1803; Haller u. Guyot, Bl. [3] **17**, 877 |
| 10-Phenyl-10-äthoxy-anthron-(9) | 156—158° | Liebermann u. Lindenbaum, B. **38**, 1802 |
| 10-Phenyl-10-acetoxy-anthron-(9) | 194—196° | Baeyer, A. **202**, 60 |

### d) Anthrahydrochinon.




Anthrahydrochinon ist das Enol-Desmotrope des Oxanthrons. Es ist gleich dem Anthranol sehr unbeständig und schwer in reinem Zustande zu gewinnen. Es übertrifft diesen Körper noch an Oxydierbarkeit, teilt mit ihm aber nicht die leichte Ketisierbarkeit, die ja die Reindarstellung des Anthranols besonders erschwert.

Die blutrote Färbung, die beim Erhitzen von Anthrachinon mit Zinkstaub und Alkalilaugen, langsam auch in der Kälte auftritt, hat zwar schon Böttger[1]) beobachtet, doch erst Gräbe und Liebermann[2]) haben den

[1]) Böttger, J. pr. [2] **2**, 133 (1870).

[2]) Graebe und Liebermann, B. **3**, 636 (1870); A. **160**, 126 (1871). — Liebermann, A. **212**, 65 (1882).

Vorgang, der auch als wichtige Reaktion auf Anthrachinonderivate dient, näher untersucht. Sie stellten zuerst durch Ansäuern dieser roten Lösungen des Dinatrium-Salzes vom Anthrahydrochinon unter einer Kohlensäure-Atmosphäre die freie Verbindung her. Grandmougin[1]) gab später eine verbesserte Darstellung mit Natriumhydrosulfit an. Kleine Mengen *vollkommen reinen* Anthrahydrochinons können durch katalytische Hydrierung von Anthrachinon gewonnen werden[2]). Photochemisch bildet sich Anthrahydrochinon, wenn man Anthrachinon in alkoholischer Lösung belichtet[3]).

Anthrahydrochinon bildet gelbe Nadeln, die gegen 180° schmelzen und sich auch in trockenem Zustande an der Luft fast momentan zu Anthrachinon oxydieren. Am besten hält es sich noch unter angesäuertem Wasser[4]). Seine Lösungen in organischen Solventien zeigen prachtvoll grüne Fluoreszenz. In 2 Molen Alkali löst es sich mit blutroter, bei Anwesenheit von viel Alkohol mit grüner Farbe auf. Sehr auffällig ist, daß die alkalischen Lösungen bei Siedetemperatur tief dunkelrot sind, bei 0° dagegen nur durchsichtig hellrot[5]). Vielleicht ist die Farbvertiefung eine Folge des Auftretens freier Valenzen in folgendem Sinne[6]):

Die Lösungen sind gegen Luft genau so empfindlich wie die gelben alkalischen Lösungen des Anthranols. Viel beständiger als das freie Anthrahydrochinon ist sein *Diacetylderivat*, welches Liebermann[7]) durch Reduktion des Anthrachinons mit Zink und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat erhielt. Die Herstellung dieses Diacetates gleich in der Reaktionslösung empfiehlt sich überall da, wo das Auftreten des Anthrahydrochinons nachgewiesen werden soll. Durch Platinmohr läßt sich Anthrahydrochinon sauerstofflos dehydrieren[8]). Bei der Oxydation mit Sauerstoff beobachtete Manchot[9]) das Auftreten von Peroxyden (Hydroperoxyd oder Alkaliperoxyden).

Die leichte Bildung des Anthrahydrochinons aus Anthrachinon durch Reduktion und die überaus leichte Rückoxydierbarkeit zu Anthrachinon machen Anthrachinon zu einem *Reduktionskatalysator*, z. B. in der Ätze auf α-Naphthylamingranat geeignet[10]).

---

[1]) Grandmougin, B. **39**, 3563 (1906); J. pr. [2] **76**, 138 (1907).

[2]) Manchot und Hall, B. **58**, 486 (1925).

[3]) H. Meyer und Eckert, M. **39**, 241 (1918). — Battegay, Brandt und Moritz, Bl. [4] **31**, 915 (1922).

[4]) Manchot, A. **314**, 188 (1901). [5]) K. H. Meyer, A. **379**, 55 (1911).

[6]) Schlenk und Weickel, B. **44**, 1182 (1911).

[7]) Liebermann, B. **21**, 1172 (1888).

[8]) Manchot und Gall, B. **58**, 2788 (1925). — Wieland und Fischer, B. **59**, 1190 (1926). [9]) Manchot, A. **314**, 179 (1901).

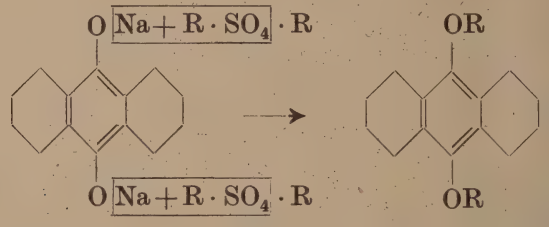
[10]) Vgl. z. B. Sunder u. Bader, Bl. Mulh. **87**, 187 (1921). — Battegay, Lipp u. Wagner, Bl. Mulh. **87**, 233 (1921). — Battegay und Brandt, Bl. Mulh. **89**, 365 (1923).

Andererseits wird Anthrachinon im Lichte durch die oben erwähnte leichte Bildung von Anthrahydrochinon und durch dessen leichte Rückoxydierbarkeit zu einem *Sauerstoffüberträger*. Eine ganze Reihe von Stoffen, nicht nur organischer, sondern auch anorganischer Natur, werden in Gegenwart von Anthrachinon photoxydabel[1]). So gibt Toluol Benzoesäure, alkalische Bleilösung Bleidioxyd, alkalische Chromlösung Chromsäure, Salzsäure Chlor usw.

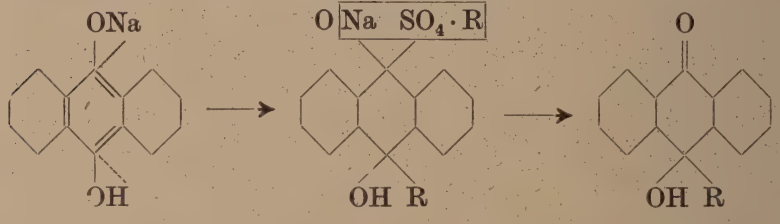
Die Alkylierung alkalischer Lösungen mit Dialkylsulfaten[2]) führt bei Anwendung von Dimethylsulfat zunächst zu dem autoxydabeln, in Alkali noch mit gelber Farbe löslichen *Monomethyl-äther*, der übrigens auch durch Enolisierung des Methoxy-anthrons mit alkoholischer Salzsäure gewonnen werden kann. Überschüssiges Methylsulfat bildet dann den blau fluoreszierenden *Dimethyl-äther*. Diäthylsulfat erzeugt zunächst den sehr autoxydabeln und darum nicht zu isolierenden, in Alkali gleichfalls mit gelber Farbe löslichen *Monoäthyl-äther*, weiterhin den *Diäthyl-äther*, daneben aber auch *C-Äthyl-oxanthron*.

Es laufen also zwei Prozesse nebeneinander her:

1. Die „normale" Ätherifizierung oder *O-Alkylierung:*




2. Die *C-Alkylierung*:




Tschilikin[3]) gewann O-Benzyl-oxanthron aus Anthrahydrochinonnatrium und Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid (Leukotrop O, Bad.).

Anthrahydrochinon-dimethyläther liefert wie Hydrochinon-dimethyläther beim Zusammenschmelzen mit Chloranil ein *Chinhydron*, das beim Abkühlen wieder dissoziiert[4]).

Anthrahydrochinon ist nur sehr schwer zu ketisieren. Bei längerem Kochen mit alkoholischer Salzsäure (natürlich unter Luftabschluß) verschwindet zwar die Fluoreszenz der Lösung, doch nicht infolge weitgehender Ketisierung, sondern infolge einer *Disproportionierung* in Anthrachinon und Anthranol[5]) (nebenher tritt etwas Dihydro-dianthron auf):

---

[1]) Eckert, B. 58, 314 (1925). [2]) K. H. Meyer, A. 379, 48, 67 (1911).
[3]) Tschilikin, B. 47, 1055 (1914); Ж 45, 1834 (1914).
[4]) K. H. Meyer, A. 379, 72 (1911). [5]) K. H. Meyer, A. 379, 61 (1911).

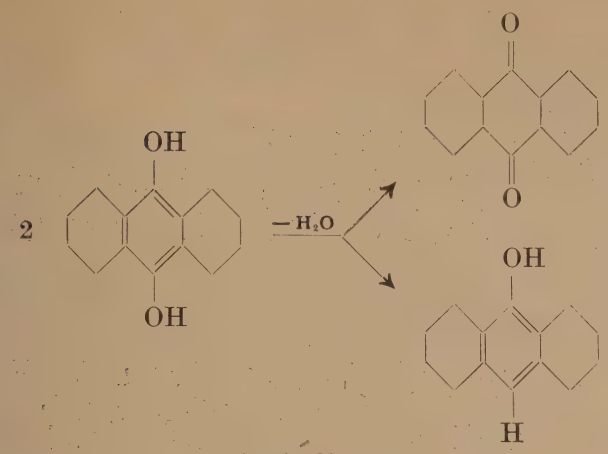
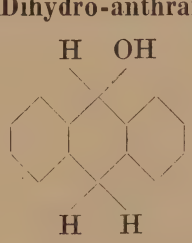



Tabelle 23.

**Funktionelle Derivate des Anthrahydrochinons** (vgl. auch S. 185).

| | Schmelzpunkt | Fluoreszenz der Lösung | Autor |
|---|---|---|---|
| 9,10-Dioxy-anthracen (Anthrahydrochinon) | ca. 180° | grün | K. H. Meyer, A. **379**, 60 |
| Anthrahydrochinon-diacetat | 260° (Zers.) | blau | Liebermann, A. **212**, 66. — K. H. Meyer, A. **379**, 67. — Eckert u. Pollak, M. **38**, 11 |
| Anthrahydrochinon-dibenzoat | 292° | keine Fl. | K. H. Meyer, A. **379**, 62. — Eckert u. Pollak, M. **38**, 11 |
| Anthrahydrochinon-monomethyläther | 164° | blaugrün | K. H. Meyer, A. **379**, 68 |
| Anthrahydrochinon-dimethyläther | 202° | blau | K. H. Meyer, A. **379**, 71 |
| Anthrahydrochinon-diäthyläther | 148° | blau | K. H. Meyer, A. **379**, 72 |
| Anthrahydrochinon-methyläther-acetat | 174° | blau | K. H. Meyer, A. **379**, 70 |
| Anthrahydrochinon-methyläther-benzoat | 224° | — | K. H. Meyer, A. **379**, 70 |

### e) Dihydro-anthranol.




Diese recht labile Verbindung stellte v. Perger[1]) durch Reduktion von Anthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak dar. Durch Ausziehen der Reaktionsmasse in kleinen Portionen mit Petroläther erhielt er bis zu 75% der theoretisch möglichen Menge an Dihydro-anthranol, das in prachtvollen langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 76° krystallisiert. Es läßt sich zwar aus Wasser umkrystallisieren, geht aber beim längeren Kochen, ja schon

[1]) v. Perger, J. pr. [2] **23**, 137 (1881).

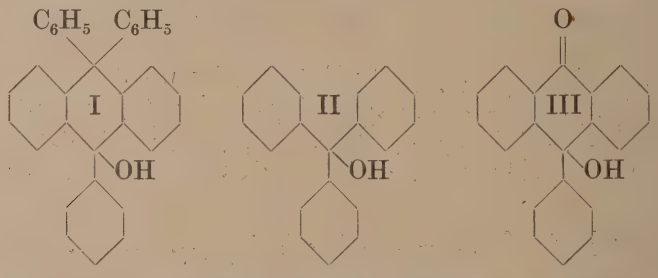
beim Aufbewahren an der Luft unter Abspaltung von Wasser in Anthracen über. Die v. Pergersche Methode der Reduktion ist geeignet, in guter Ausbeute reinstes Anthracen aus Anthrachinon zu erzeugen; sie ist der Zinkstaubdestillation überlegen.

Mit Brom gibt Dihydro-anthranol unter vorherigem Übergang in Anthracen symmetrisches Dibrom-anthracen.

*ms-Alkyl-dihydro-anthranole* erhielten Krollpfeiffer und Branscheid, sowie Sieglitz und Marx[1]) aus Anthron und überschüssigen Alkyl-magnesiumhalogeniden.

Alle Dihydro-anthranol-Derivate, bei denen die Substitution nicht so weit getrieben ist, daß Wasserabspaltung unmöglich ist, zeigen gleich ihrer Muttersubstanz eine mehr oder minder große Tendenz, Wasser abzuspalten. Die eben erwähnten *ms*-Alkyl-Derivate gehen sehr leicht, schon bei gelindem Erwärmen in *ms*-Alkyl-anthracene über. Beim *ms*-Nitro-derivat[2]) ist die Unbeständigkeit so groß, daß es nicht gelang, die Verbindung unter Bedingungen zu fassen, unter denen sie an sich bestimmt entstehen mußte. Größer ist schon wieder die Beständigkeit des *ms*-Äthylderivates des Nitrokörpers, das nur beim Behandeln mit stärkeren Mineralsäuren Wasser abspaltet. Dihydro-anthranole von *relativ* großer Beständigkeit liegen in den $\alpha$-Methylderivaten vor, die, wahrscheinlich infolge sterischer Hinderung, nur schwer Wasser abspalten[3]).

Das *ms*-Triphenylderivat des Dihydro-anthranols ist von Haller und Guyot[4]) durch Einwirkung von Phenyl-magnesium-bromid auf Diphenyl-anthron erhalten worden. Ein Vergleich der Formeln des *ms-Triphenyl-oxy-dihydro-anthracens* (I) und des *Triphenyl-carbinols* (II):




läßt die Analogie ihrer Struktur erkennen und eine gewisse Ähnlichkeit des chemischen Verhaltens erwarten, wie sie ja auch schon beim *ms-Phenyl-oxanthron* (III) konstatiert werden konnte. Das *ms*-Triphenyl-dihydro-anthranol löst sich in der Tat genau wie Triphenyl-carbinol in konz. Schwefelsäure mit schön rotgelber Farbe auf. Es ist ferner wie dieses durch den Besitz einer sehr reaktiven Hydroxylgruppe ausgezeichnet. Letztere läßt sich überaus leicht mit Alkohol und Salzsäure ätherifizieren, kondensiert sich aber gleichwohl nicht mit Benzol, sondern nur mit Aryl-aminen und Phenolen. Es war Hoffnung vorhanden, von dem Kondensat mit Anilin[5]):

---

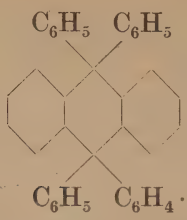
[1]) Krollpfeiffer und Branscheid, B. **56**, 1617 (1923). — Sieglitz und Marx, B. **56**, 1619 (1923).

[2]) Meisenheimer und Connerade, A. **330**, 139 (1904).

[3]) v. Braun und Bayer, B. **59**, 914 (1926).

[4]) Haller und Guyot, C. r. **139**, 9 (1904); Bl. [3] **31**, 981 (1904).

[5]) Haller und Guyot, C. r. **140**, 283 (1905); Bl. [3] **33**, 377 (1905).



durch Diazotieren und Verkochen des Diazoniumsalzes mit Alkohol zum *ms-Tetraphenyl-dihydro-anthracen* zu gelangen, doch ist es bisher nicht möglich gewesen, auf diese oder andere Weise den Kohlenwasserstoff darzustellen.

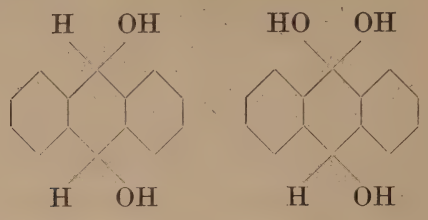
Bei der Reduktion mit Zink und Eisessig gibt Triphenyl-dihydro-anthranol Triphenyl-dihydro-anthracen[1]).

Tabelle 24. **Dihydro-anthranol-Derivate.**

| | Schmelzpunkt | Bedingungen der Zersetzung unter Wasserabspaltung | Autor |
|---|---|---|---|
| 9-Oxy-9,10-dihydro-anthracen (Dihydro-anthranol) | 76° | schon beim Aufbewahren | v. Perger, J. pr. [2] **23**, 137 |
| 9-Äthyl-dihydro-anthranol | 87° | bei Wasserbadtemperatur | Krollpfeiffer u. Branscheid, B. **56**, 1617 |
| | 88—89° | | Sieglitz u. Marx, B. **56**, 1619 |
| 9-Isobutyl-dihydro-anthranol | 71—72° | bei Wasserbadtemperatur | Liebermann, A. **212**, 103 |
| 9-Isoamyl-dihydro-anthranol | 73—74° | bei Wasserbadtemperatur | Liebermann, A. **212**, 102 |
| | 94—95° | | Krollpfeiffer u. Branscheid, B. **56**, 1617 |
| 9-Benzyl-dihydro-anthranol-(10) | 122—125° | in siedendem Eisessig | Cook, Soc. **1926**, 2160 |
| 9-Phenyl-dihydro-anthranol | 112—113° | bei Wasserbadtemperatur | Krollpfeiffer u. Branscheid, B. **56**, 1617 |
| 9,9,10-Triphenyl-dihydro-anthranol | 200° | — | Haller u. Guyot, C. r. **139**, 9 |
| 9,9-Diäthyl-10-phenyl-dihydro-anthranol | 111—112° | — | Kehrmann, Monnier u. Ramm, B. **56**, 169 |
| 1-Methyl-dihydro-anthranol | Öl | beim Destillieren; bei 100° beständig | v. Braun u. Bayer, B. **59**, 914 |
| 1,3-Dimethyl-dihydro-anthranol | Öl | in heißem Alkohol | v. Braun u. Bayer, B. **59**, 914 |
| 1,4-Dimethyl-dihydro-anthranol | 134—136° | beim Schmelzen | v. Braun u. Bayer, B. **59**, 914 |
| 9-Nitro-dihydro-anthranol[2]) | — | Körper ist nicht existenzfähig | Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 133 |
| 9-Nitro-10-äthyl-dihydro-anthranol | 166° (Zers.) | durch starke Mineralsäuren | Meisenheimer u. Connerade, A. **330**, 172 |
| 1,8-Dichlor-9-nitro-dihydro-anthranol | 201° | durch siedendes Pyridin u. Wasser; beständig gegen kochenden Eisessig | Barnett u. Matthews, Rec. **43**, 530 |
| 1,5-Dichlor-9-benzyl-dihydro-anthranol-(9) | 154° | in Eisessig auf dem Wasserbad | Barnett, Cook u. Matthews, B. **60**, 2358 |

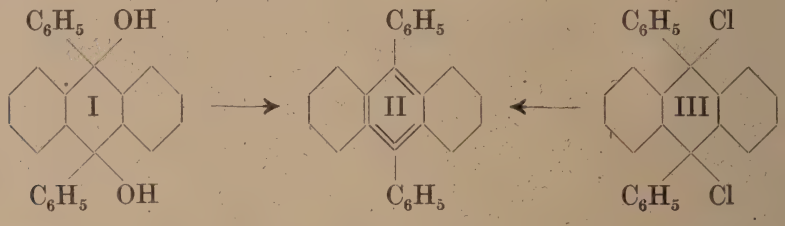
[1]) Haller und Guyot, C. r. **139**, 11 (1904). [2]) Vgl. Tabelle 12, S. 106.

### f) Dioxy-dihydro-anthracen und Trioxy-dihydro-anthracen.




Diese Verbindungen sind, wie oben erwähnt, nicht in freiem Zustande bekannt. Die 9,10-Di-alkyl- und -arylderivate der ersteren entstehen durch Einwirkung überschüssiger Mengen von Grignard-Lösungen auf Anthrachinon[1]) (während bei Anwendung überschüssigen Anthrachinons nur eine Carbonylgruppe angegriffen wird). Ein Teil des Anthrachinons wird von der Grignard-Lösung jedoch zu Anthrahydrochinon reduziert, woraus sich die schwankenden Ausbeuten erklären[2]).

Beide Hydroxyle sind leicht alkylierbar und gegen Chlor auszutauschen. Sowohl die freien Diole wie ihre Äther und Chloride sind aber sehr unbeständige Verbindungen; besonders das Diphenyl-diol (I) und Diphenyl-dichlorid (III) besitzen große Neigung, in symmetrisches Diphenyl-anthracen (II) überzugehen[3]):




und wirken deshalb als kräftige Oxydationsmittel. Das Dichlorid wird von Zink und Eisessig, auch von Jodkalium glatt zum Diphenyl-anthracen reduziert. Das Diol wird schon von vielen organischen Lösungsmitteln reduziert, was sich äußerlich an der rasch auftretenden Fluoreszenz der an sich nicht fluoreszierenden Lösungen zu erkennen gibt. Auch die von Jüngermann[4]) an den Lösungen des aus Isoamyl-oxanthron und Isoamyl-magnesiumbromid erhaltenen Diisoamyl-diols beobachtete Fluoreszenz ist wohl sicher auf eine partielle Reduktion durch das Lösungsmittel zurückzuführen. Wegen dieser oxydierenden Wirkung konnte das Diphenyl-diol auch nicht mit Phenolen und freien Aminen kondensiert werden. Um so glatter verläuft dagegen die Kondensation mit Dialkyl-anilin zu *Tetraalkyl-diamino-tetraphenyl-dihydro-anthracen*[5]):

---

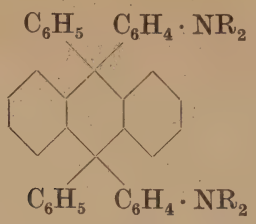
[1]) Haller und Guyot, C. r. **138**, 327 (1904). — Clarke, B. **41**, 935 (1908); Am. Soc. **33**, 1966 (1911). — Guyot und Staehling, Bl. [3] **33**, 1119 (1905). — Kovache, A. ch. [9] **10**, 226 (1917). — Barnett, Cook und Wiltshire, Soc. **1927**, 1724.

[2]) Barnett, Cook und Wiltshire, Soc. **1927**, 1724.

[3]) Haller und Guyot, C. r. **138**, 1251 (1904); Bl. [3] **31**, 795 (1898).

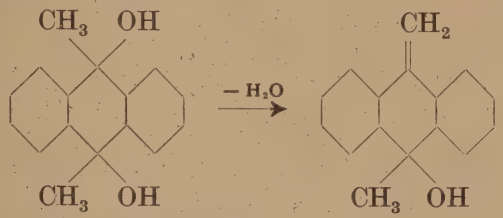
[4]) Jüngermann, B. **28**, 2868 (1905).

[5]) Haller und Guyot, C. r. **140**, 283 (1905); C. r. **140**, 343 (1905).

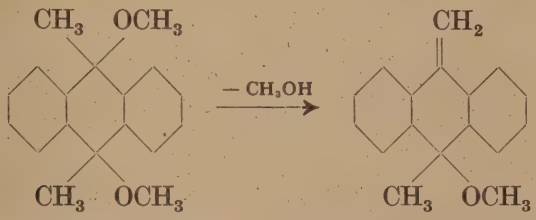


Die bei diesen Verbindungen möglichen *cis-trans-Isomeren* sind tatsächlich aufgefunden worden.

Die Diole können durch Erhitzen unter *Wasserabspaltung* in Derivate des Oxanthron-methids übergeführt werden:

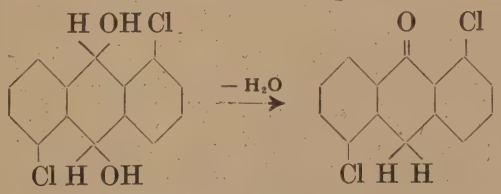


ihren Äthern kann analog Methylalkohol entzogen werden[1]):



In konz. Schwefelsäure löst sich das Diphenyl-diol mit prachtvoll blauer Farbe auf, während, wie schon erwähnt, die Lösung des Triphenyl-dihydro-anthranols in Schwefelsäure intensiv orange gefärbt ist.

2 Chloratome in 1- und 5-Stellung verleihen der *ms*-Dihydro-diolgruppierung Beständigkeit. So haben Barnett, Cook und Matthews[2]) aus 1,5-Dichlor-anthracen-9,10-dibromid durch Hydrolyse mit neutralen, aber säurebindenden Mitteln ($CaCO_3$) das *1,5-Dichlor-9,10-dihydro-anthradiol-(9,10)* in der *cis- und trans-Form* erhalten können. Die *cis*-Form ist selbst gegen kochende alkoholische Kalilauge beständig, während die *trans*-Form beim Kochen mit Basen oder Säuren, Wasser abspaltet:



Mit Halogenwasserstoffsäuren liefern *cis-* und *trans*-Form leicht ein und dasselbe Dihalogenid zurück.

*Äther des Diols* entstehen nur mit Äthylalkohol aus dem Dihalogenid, während andere Alkohole 1,5-Dichlor-anthranyläther liefern.

[1]) Guyot und Staehling, Bl. [3] **33**, 1104 (1905).
[2]) Barnett, Cook und Matthews, Rec. **44**, 728 (1925).

Vom *Trioxy-dihydro-anthracen* sind nur wenige Derivate bekannt. Einwertige Phenole reagieren mit *ms*-Phenyl-*ms*-chlor-anthron nicht unter Kernkondensation, sondern mit der Hydroxylgruppe, wobei gleichzeitig ein zweites Molekül des Phenols sich an die Carbonylgruppe addiert und so *Diphenyläther des Phenyl-trioxy-dihydro-anthracens* liefert[1]):

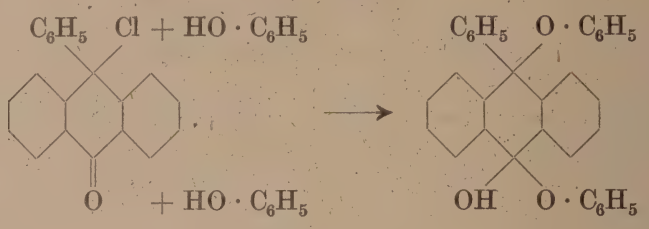



Tabelle 25.

**meso-Peralkylierte und arylierte Dihydro-anthranole und anthradiole.**

| | Schmelzpunkt | Farbe der Carboniumsalze | Autor |
|---|---|---|---|
| 9,10-Diäthyl-9,10-dihydro-anthradiol-(9,10) | 175° | | Clarke, B. 41, 935 |
| 9,10-Dibenzyl-9,10-dihydro-anthradiol-(9,10) | 184° | in $H_2SO_4$ grün | Padova, A. ch. [8] 19, 363 |
| 9,10-Diphenyl-9,10-dihydro-anthradiol-(9,10) | 242° | in $H_2SO_4$ blau | Haller u. Guyot, C. r. 138, 1251 |
| | 260—263° | | Barnett, Cook u. Wiltshire, Soc. 1927, 1724 |
| 9-Phenyl-10-α-napthyl-9,10-dihydro-anthradiol-(9,10) | 220° | in $H_2SO_4$ blau | Guyot u. Staehling, Bl. [3] 33, 1119 |
| 9,9-Diäthyl-10-phenyl-9,10-dihydro-anthranol-(10) | 111—112° | in $H_2SO_4$ gelb<br>in $HClO_4$ orange<br>in $HNO_3$ gelbrot | Kehrmann, Monnier u. Ramm, B. 56, 169 |
| 9,9,10-Triphenyl-9,10-dihydro-anthranol-(10) | 200° | in $H_2SO_4$ orange | Haller u. Guyot, C. r. 139, 9 |

## V. Dianthranyl und seine Derivate.

### 1. Methodisches.

Drei Wege führen von Anthracenderivaten zu Dianthranylderivaten:

1. Die *Reduktion von ms-Brom-anthron oder ms-Nitro-anthron* liefert Dihydro-dianthron. Bromwasserstoff-Abspaltung aus Brom-anthron gibt 9-Brom-dihydro-dianthron (K. H. Meyer).
2. Die *Oxydation des Anthranols* (indirekt auch des Anthrons, das aber, solange es nicht enolisiert ist, nicht reagiert) am besten mit Ferrichlorid in siedendem Eisessig führt gleichfalls zum Dihydro-dianthron (Dimroth). Die Oxydation des *ms*-Anthramins zu Diimino-dihydro-dianthranyl ist das vollkommene Analogon dazu.
3. Die *Pinakonreduktion des Anthrons* gibt schließlich Dianthranyl (Schulze).

[1]) Liebermann und Lindenbaum, B. 38, 1799 (1905).

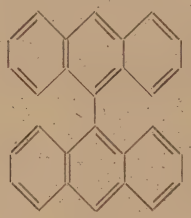
Alle diese Methoden nehmen, wie man sieht, ihren Weg über das Anthron. Man gelangt jedoch auch vom Anthrachinon aus direkt in die Dianthranylreihe: bei der Reduktion des Anthrachinons mit Zink und Natronlauge *unter Druck* entsteht nämlich Dianthranol. Vgl. zur Methodik auch das Schema 3 auf S. 181.

Über die leider etwas verworrene Nomenklatur der Dianthranylreihe vgl. S. 10.

## 2. Besonderes.

Beim Dianthranyl und seinen Derivaten wiederholen sich manche Züge der Chemie der *ms*-Oxyderivate des Anthracens.

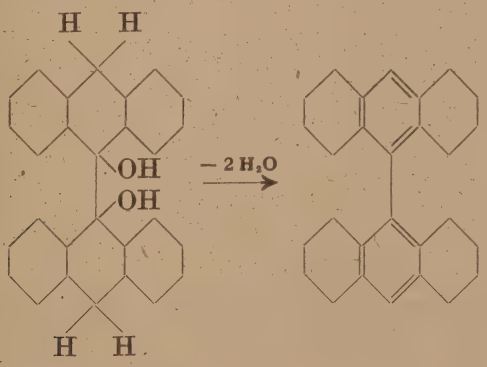
### a) Dianthranyl (Dianthryl)



besteht aus zwei direkt verbundenen Anthranylresten.

Der Name[1]) soll die Verknüpfung durch die *ms*-Kohlenstoffatome zum Ausdruck bringen. Von *Dianthrylen*, d. h. den isomeren Kohlenwasserstoffen, bei denen die Verknüpfung durch andere Kohlenstoffatome des Anthracengerüstes erfolgt, kennt man nur das 2,2′-Dianthryl.

Schulze[2]) erhielt als erster das Dianthranyl durch Wasserabspaltung aus Anthra-pinakon (9,9′-Dioxy-tetrahydro-dianthranyl):

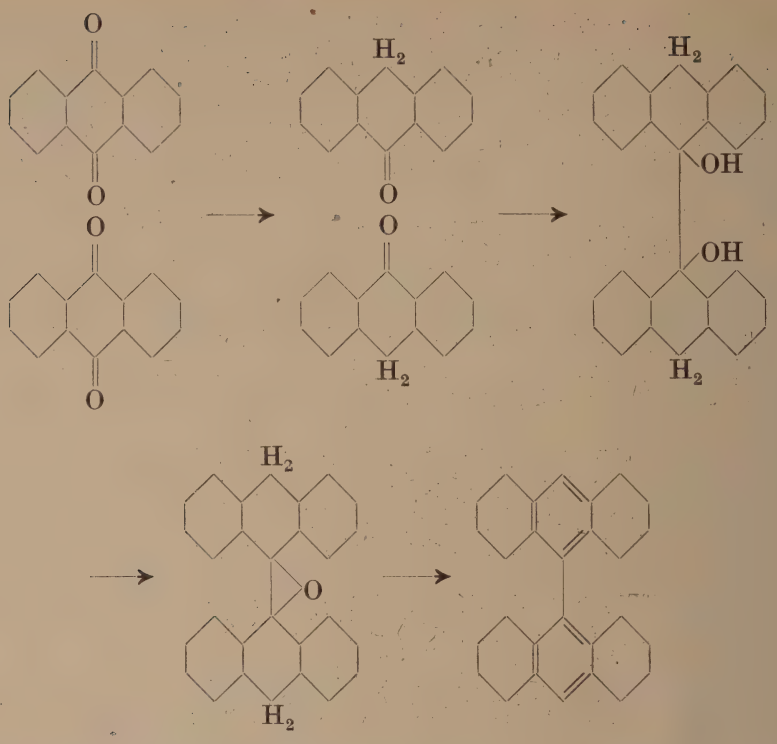



das er bei der Reduktion des Anthrachinons nach v. Pergers Methode (vgl. S. 167) als Nebenprodukt auffand. Bequemer ist die direkte Darstellung nach Liebermann und Gimbel[3]) durch Reduktion von Anthrachinon mit Zinn und Salzsäure in Eisessig. Auch hier scheint die Bildung des Dianthranyls den Weg über Anthrapinakon zu nehmen, das aber nicht isoliert wird:

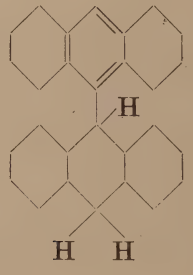
---

[1]) Schulze, B. 18, 3034 (1885). — Liebermann und Gimbel, B. 20, 1854 (1887). [2]) Schulze, B. 18, 3034 (1885).

[3]) Liebermann und Gimbel, B. 20, 1854 (1887).

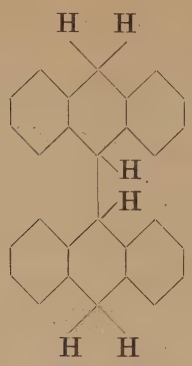


Dianthranyl soll hierbei in einer Ausbeute von bis zu 60% entstehen. Sehr empfehlenswert ist nach Eckert und Hofmann[1]) der Zusatz einer Spur Platinsalz, wobei vorzügliche Ausbeuten erzielt werden sollen. Die Bildung von Dianthranyl scheint aber von der Innehaltung ganz bestimmter Bedingungen abzuhängen, denn Barnett und Matthews[2]) erhielten weder nach der Liebermann-Gimbelschen noch nach der Eckert-Hofmann-schen Vorschrift nennenswerte Mengen davon. Sie empfehlen deshalb die Reduktion von Anthron mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig. Oxanthron gibt, unter gleichen Bedingungen reduziert, ein Dihydro-dianthranyl[3]):



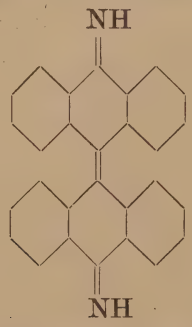
*Dianthranyl* bildet Blättchen, die bei 360° noch nicht schmelzen. Mit Natrium-amalgam und Alkohol gekocht, gibt es das *Tetrahydrid*:

[1]) Eckert und Hofmann, M. **36**, 497 (1915).
[2]) Barnett und Matthews, Soc. **123**, 394 (1923).
[3]) Matthews, Soc. **1926**, 236.



während Jodwasserstoff und Phosphor unter Sprengung[1]) der *ms*-Bindung zum Dihydro-anthracen reduzieren. Beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff nimmt Dianthranyl 2 Atome Brom auf, um in *10,10'-Dibrom-dianthranyl* überzugehen[2]). In Eisessig suspendiertes Dianthranyl läßt sich mit Salpetersäure zur *Dinitroverbindung* nitrieren, die schwefelgelb gefärbt ist, sich aber rasch im Lichte bräunt[3]).

Bei der Reduktion mit Zinn und siedendem Eisessig liefert sie ziemlich glatt das goldgelbe *10,10'-Diamino-dianthranyl*[4]), dessen Lösungen in Benzol durch prachtvoll gelbgrüne Fluoreszenz ausgezeichnet sind. Es ist eine ungemein schwache Base. Sie bildet ein braunes Pikrat und eine Diacetylverbindung. Bei Versuchen, von der Diaminoverbindung durch Reduktion zum *ms*-Anthramin zu gelangen, wird stets der Stickstoff eliminiert. Das isomere *Diimin*:



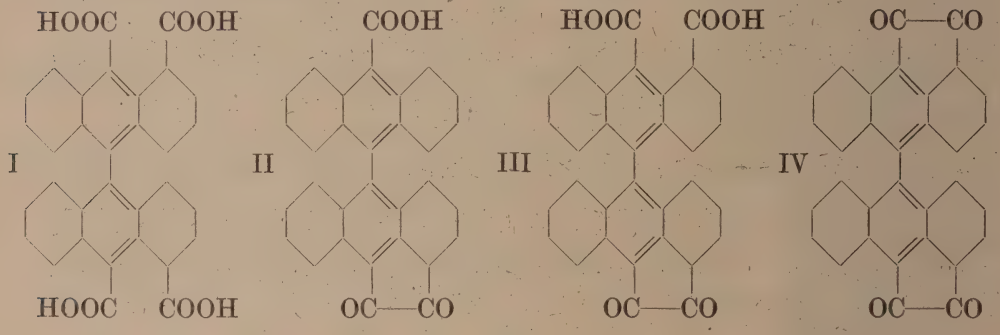
erhielten Kaufler und Suchannek[5]) neben Anthrachinon bei vergeblichen Diazotierungsversuchen am 9-Anthramin. Es ist eine stärkere Base als das Ausgangsmaterial sowie das Gimbelsche Diamin und bildet als solche wohlkrystallisierte zweisäurige Salze. Ein weiterer Unterschied vom Diamin ist der Mangel an Fluoreszenz. Aus vielen Lösungsmitteln läßt sich das Diimin unverändert krystallisieren, doch wird es beim Schmelzen, beim Kochen mit Eisessig oder wäßrigen Alkalien, besonders aber beim Kochen mit alkoholischen Alkalien in das Tautomere verwandelt. Die Rückverwandlung war bisher nicht möglich. K. H. Meyer und Schlösser[6]) fanden, daß auch Brom das 9-Anthramin zum Diimin oxydiert, doch ist die Anwendung von Amylnitrit für präparative Zwecke vorzuziehen.

[1]) Sachse, B. 21, 2512 (1888). [2]) Liebermann und Gimbel, B. 20, 1854 (1887).
[3]) Gimbel, B. 20, 2433 (1887). [4]) Gimbel, B. 20, 2433 (1887).
[5]) Kaufler und Suchannek, B. 40, 518 (1907).
[6]) K. H. Meyer und Schlösser, B. 46, 29 (1913).

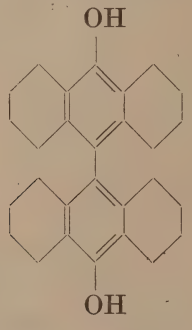
In siedendem Eisessig werden die beiden Nitrogruppen des *10,10'-Dinitro-dianthranyls* glatt durch Brom ersetzt[1]). Das entstehende *10,10'-Dibrom-dianthranyl*, lichtempfindliche gelbe Blättchen, kann, wie erwähnt, auch durch Bromieren des Dianthranyls in Schwefelkohlenstoff erhalten werden. Beim Erhitzen der Dinitroverbindung mit Salzsäure im geschlossenen Rohr entsteht *10,10'-Dichlor-dianthranyl*.

*10,10'-Dibenzoyl-9,9',10,10'-tetrahydro-dianthranyl* entsteht zu 20 % neben 9,10-Dihydro-anthraphenon bei der Reduktion von *ms*-Anthraphenon mit Zinkstaub und Eisessig[2]). Die Benzoylgruppen lassen sich durch Natriumamylat aus dem Dianthranyl-keton herausnehmen.

*Dianthranyl-4,10,4',10'-tetracarbonsäure* (I) läßt sich neben anderen, ringförmigen Verbindungen (II—IV) durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf Dianthranyl in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten[3]).




**b) Dianthranol**



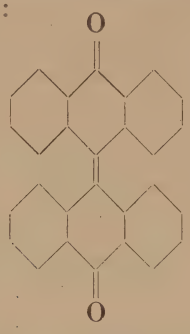

stellte H. Meyer[4]) durch Reduktion von Anthrachinon mit Zink und Natronlauge unter Druck bei 160° dar. Bei dieser interessanten Reaktion entsteht nur ganz wenig Anthrahydrochinon, das sich durch Oxydation der alkalischen Lösung leicht entfernen läßt. Auch vom Dianthranyl aus gelangt man zum Dianthranol, nämlich durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Bleidioxyd in Eisessig[5]) (vgl. die Anthranoldarstellung, S. 147) und darauffolgende Hydrolyse des Diacetates mit alkalischen Mitteln.

Dianthranol scheint in zwei Formen zu existieren, einer dunkelbraunen

---

[1]) Sachse, B. **21**, 2512 (1888). [2]) Cook, Soc. **1926**, 1677.
[3]) Liebermann, Kardos und Mühle, B. **48**, 1648 (1915).
[4]) H. Meyer, M. **30**, 165 (1909); B. **42**, 143 (1909). — Kinzlberger & Co., D.R.P. 223210 (1908); Frdl. **10**, 576. [5]) Eckert und Hofmann, M. **36**, 497 (1915).

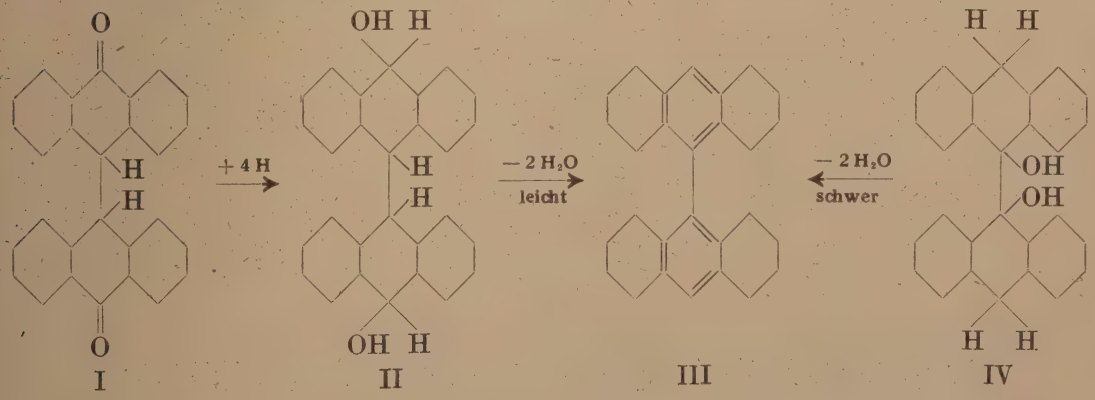
und einer schwachgelben. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 230°. Es löst sich in der Kälte momentan klar in Alkalien mit gelbroter Farbe auf; die Lösung trübt sich durch Luft-Sauerstoff. Das freie Dianthranol ist von einer bemerkenswerten Stabilität, welche viel größer als die des Anthranols ist. Schwächere Oxydationsmittel wie Ferrichlorid in Eisessig oder alkalische Permanganatlösung oder Jodjodkalium, auch konzentrierte Schwefelsäure oxydieren nur bis zu dem Zweikernchinon Dianthron (Bianthron, Dianthrachinon)[1]):



erst stärkere Oxydation löst die *ms*-Bindung und führt in Anthrachinon über. Auf der Oxydation zu Dianthron beruht auch die bordeauxrote Färbung, die auftritt, wenn eine Lösung des Dianthranols in konz. Schwefelsäure mit einem Oxydationsmittel versetzt wird.

Dianthranol ist leicht zu acetylieren und alkylieren. Beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure tritt jedoch keine Verätherung ein, sondern Ketisierung zu Dihydro-dianthron.

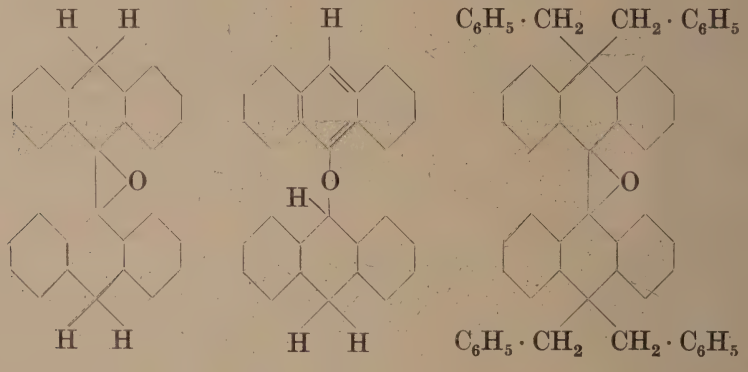
Die Bildung des Dianthranols aus Dianthranyl wurde oben erwähnt. Umgekehrt ist Dianthranol mit Zink und Salzsäure leicht und mit guter Ausbeute zum Dianthranyl zu reduzieren[2]). Reduziert man in derselben Weise das isomere Dihydro-dianthron (I), so läßt sich als Zwischenprodukt das mit *Anthra-pinakon* (IV) isomere *Tetrahydro-dianthranol* (II) (10,10′-Dioxytetrahydro-dianthranyl) isolieren, das aber unter Wasserabspaltung leicht in Dianthranyl (III) übergeht (wie ja auch Dihydro-anthranol unter Wasserverlust leicht Anthracen liefert; vgl. S. 168, 169[3]):




[1]) H. Meyer, M. 30, 165 (1909). — Kinzlberger & Co., D.R.P. 223210 (1908); Frdl. 10, 576. [2]) Eckert und Hofmann, M. 36, 497 (1915).
[3]) Eckert und Hofmann, M. 36, 497 (1915).

Es stellt dieses Tetrahydro-dianthranol also das vollkommene Analogon des v. Pergerschen Körpers in der Dianthranylreihe dar. Auch Anthra-pinakon ist übrigens durch Wasserentziehung in Dianthranyl überführbar, doch sind dazu viel kräftigere Mittel nötig als beim Tetrahydro-dianthranol. Das Pinakon läßt sich beispielsweise aus Acetanhydrid umkrystallisieren, während das isomere 10,10′-Dioxy-derivat dabei schon Wasser abspaltet. Bei der Oxydation mit Ammonium-persulfat liefert das letztere Dihydro-dianthron (Dianthron), das Pinakon dagegen Anthrachinon.

Als Zwischenstufe zwischen Anthra-pinakon und Dianthranyl fand Barnett[1]) das *Anthra-pinakolin* (I) (Äthylenoxyd-dispiro-9,10,9′,10′-dihydro-anthracen) auf. Diese Verbindung ist dadurch interessant, daß sie fluoresziert, ohne im Mittelkern *o*-chinoide Bindung („*para*-Bindung") zu besitzen. Sie ist tatsächlich nicht als der isomere Äther (II) aufzufassen, weil auch Dibenzyl-anthron bei der Reduktion ein stark blau fluoreszierendes Pinakolin (III) gibt. Bei längerer Behandlung mit Salzsäure geht das Pinakolin in Dianthranyl über, dessen Bildung übrigens auch für die Äthylenoxyd-Struktur des Pinakons spricht. (Vgl. S. 13.)




**c) Dihydro-dianthron** (Dianthron)

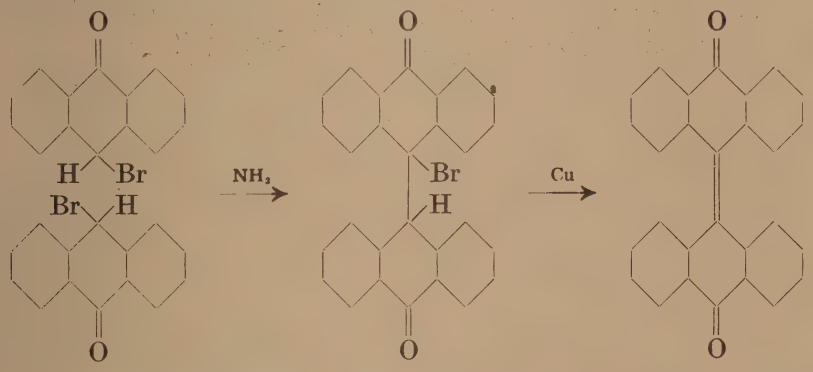
formal das Tautomere des Dianthranols, kann auf verschiedene Weise entstehen: durch *Oxydation* aus Anthranol[2]), durch *Reduktion* aus Brom-anthron[3]),

[1]) Barnett und Matthews, Soc. **123**, 380 (1923).
[2]) Dimroth, B. **34**. 219 (1901).
[3]) K. H. Meyer und Sander, A. **396**, 134 (1911).

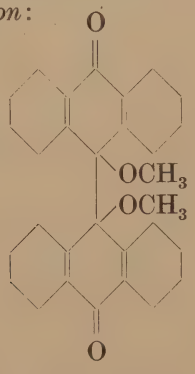
in kleinen Mengen auch bei der *Disproportionierung* von Anthrahydrochinon durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure[1]). Sehr bewährt hat sich die Methode der Oxydation von Anthranol und seinen Bz-Derivaten mit Ferrichlorid in siedendem Eisessig (Dimroth[2])).

Dihydro-dianthron ist ein farbloser, nicht fluoreszierender Körper, der unscharf von 245—255° schmilzt. Während sich Anthron schon in heißen Alkalien unter Bildung von Salzen des Anthranols löst, ist Dihydro-dianthron, sein formales Analogon in der Dianthranylreihe, in wäßrigen Alkalien selbst in der Hitze unlöslich; erst beim Erhitzen unter Druck geht es unter Enolisierung in Lösung. Viel leichter löst es sich in alkoholischer Lauge, wobei gleichfalls Enolisierung stattfindet. Auch gegen oxydative Einflüsse ist Dihydro-dianthron sehr beständig, es kann z. B. aus rauchender Salpetersäure unverändert umkrystallisiert werden[3]). Viel leichter läßt es sich reduzieren: Zinn oder Zink und Salzsäure geben leicht Anthron[4]).

*9-Brom-dihydro-dianthron* erhielt K. H. Meyer[5]) statt des erwarteten Amino-anthrons bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bromanthron. Die Verbindung verliert beim Erhitzen mit Kupferpulver ein zweites Molekül Bromwasserstoff und geht in Dianthron über:



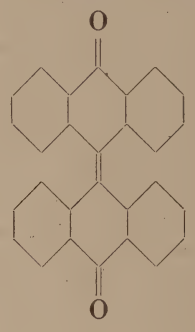

Auch ein Analogon zum Oxanthron ist in der Dianthranylreihe bekannt: das *9,9'-Dimethoxy-dihydro-dianthron*:




[1]) K. H. Meyer, A. **379**, 61 (1911).
[2]) Dimroth, B. **34**, 219 (1901). — Eckert und Tomaschek, M. **39**, 839 (1918). — Scholl und Neovius, B. **44**, 1075 (1911).
[3]) Meyer, Bondy und Eckert, M. **33**, 1447 (1912).
[4]) Barnett und Matthews, Soc. **123**, 380 (1923).
[5]) K. H. Meyer und Sander, A. **396**, 133 (1913).

Es entsteht bei der Oxydation des Methyläthers vom Oxanthron und kann bei dessen Darstellung als Nebenprodukt gewonnen werden. Schon von Schwefelsäure wird es zu Anthrachinon oxydiert[1]).

**d) Dianthron** (Bianthron, Dianthrachinon):



Dieses *Zweikernchinon* des Dianthranyls entsteht leicht durch Oxydation von Dianthranol, am besten in alkalischer Lösung mit Kaliumpersulfat, während Dihydro-dianthron nur sehr schwer zu oxydieren ist[2]). Padova[3]) gibt zwar an, Dianthron durch Oxydation von in Pyridin gelöstem Dihydro-dianthron mit Amylnitrit erhalten zu haben, doch konnten H. Meyer, Bondy und Eckert[4]), welche diesen Versuch genau wiederholten, nachweisen, das Padova ein Gemisch von Anthrachinon mit unverändertem Dihydro-dianthron in Händen hatte. Nach vorhergehender Enolisierung, die durch längeres Kochen in Pyridin zu erreichen ist, kann Dihydro-dianthron freilich mit Brom oder einer siedenden Lösung von Amylnitrit in Pyridin zu Dianthron oxydiert werden[5]).

Dianthron ist ein zitronengelber Körper, der in vielen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Seine Lösungen zeigen die Eigentümlichkeit, beim Erwärmen grün bis schwarzgrün zu werden, um beim Abkühlen ihre gelbe Farbe wiederzugewinnen. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotviolett gefärbt, nicht grün, wie Padova angibt.

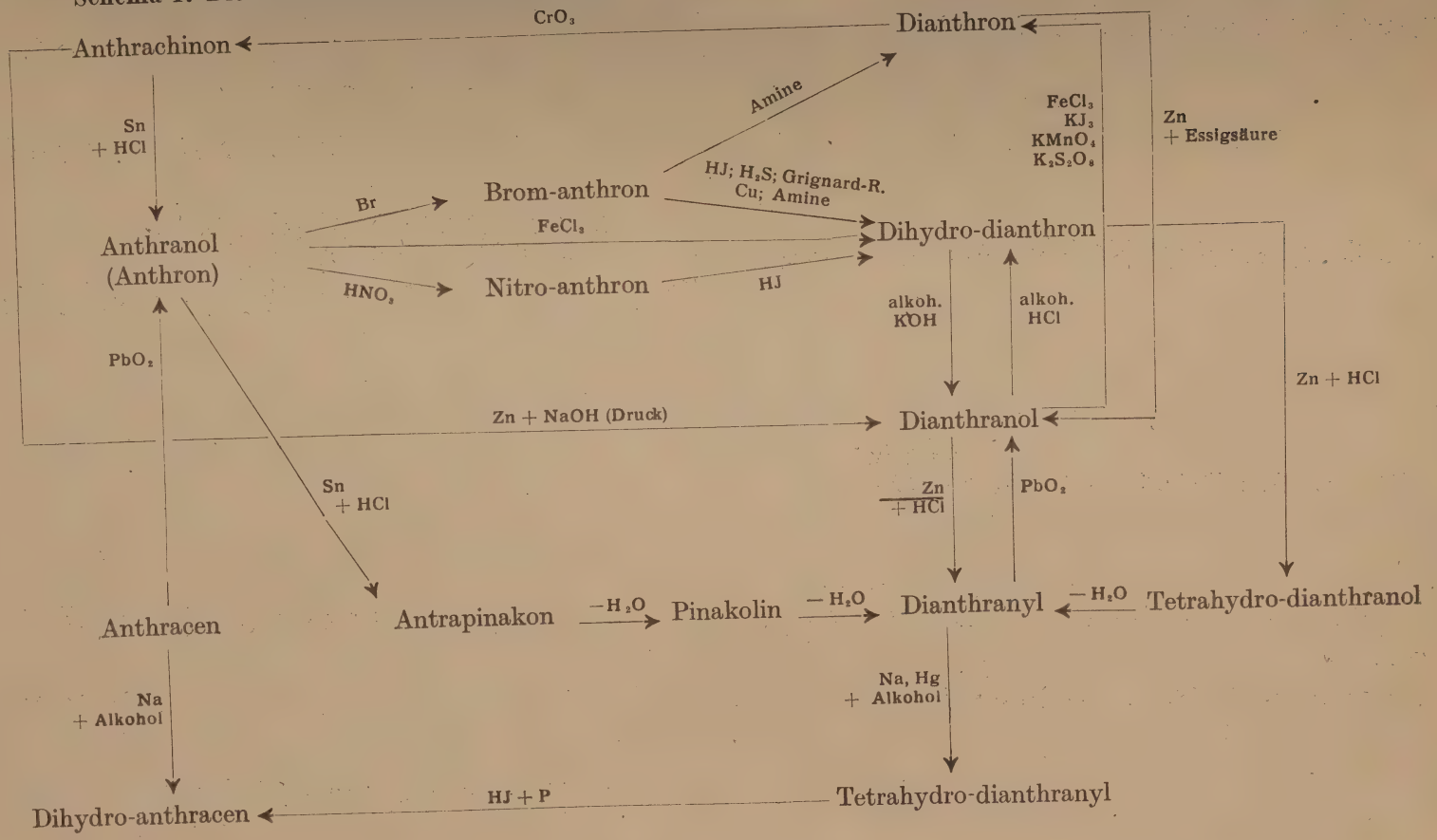
Dianthron ist ein sehr stabiler Körper; nur durch energische *Oxydation* wird die *ms*-Doppelbindung unter Bildung von Anthrachinon gesprengt. Die *Reduktion* mit Jodwasserstoff liefert Dihydro-anthracen, bei milderer Reduktion gelangt man dagegen zu dem Körper, aus dem Dianthron dargestellt werden kann: Dianthranol.

Bei längerer *Belichtung* unter Luftzutritt geht Dianthron in eine Verbindung über, deren Lösung in konzentrierter Schwefelsäure leuchtend karminrot gefärbt ist und intensiv ziegelrot fluoresziert. Meyer, Bondy und Eckert[6]),

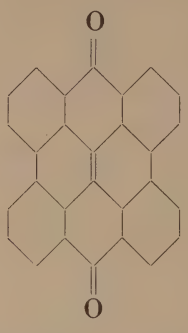
---

[1]) K. H. Meyer, A. **379**, 69 (1911).
[2]) Meyer, Bondy und Eckert, M. **33**, 1447 (1912). — Kinzlberger & Co., D.R.P. 223210 (1908); Frdl. **10**, 576.
[3]) Padova, C. r. **148**, 290 (1909); A. ch. [8] **19**, 407 (1910).
[4]) Meyer, Bondy und Eckert, M. **33**, 1447 (1912).
[5]) Barnett und Matthews, Soc. **123**, 380 (1923).
[6]) Meyer, Bondy und Eckert, M. **33**, 1447 (1912).

**Schema 4: Die Zusammenhänge zwischen den Oxydationsstufen des Anthracens und des Dianthranyls.**



die Entdecker dieser Lichtreaktion, halten die Verbindung für identisch mit dem von Scholl und Mansfeld[1]) erhaltenen *ms*-Naphtho-dianthron:



Sie gelangen zu dieser Ansicht besonders auf Grund der genauen Übereinstimmung der Absorptionsspektren ihrer Substanz und dem mindestens 18mal umkrystallisierten Präparat nach Scholl und Mansfeld. Der bei photochemischer Verknüpfung der vier Seitenkerne freiwerdende Wasserstoff scheint anderweitig gebunden zu werden; vielleicht entstehen höhere Hydride des Anthracens.

Tabelle 26. **meso-Derivate des Dianthranyls** (vgl. auch S. 196).

| | Schmelzpunkt | Fluoreszenz der Lösung | Autor |
|---|---|---|---|
| Dianthranyl-(9,9′) | 300° | — | Schulze, B. **18**, 3035. — Liebermann u. Gimbel B. **20**, 1855 |
| | > 360° | — | Barnett u. Matthews, Soc. **123**, 380 |
| 9,10-Dihydro-dianthranyl-(9,9′) | 298—300° | blauviolett | Matthews, Soc. **1926**, 236 |
| 9,9′,10,10′-Tetrahydro-dianthranyl-(9,9′) | 248—249° | — | Sachse, B. **21**, 2512 |
| 10,10′-Diphenyl-dianthranyl-(9,9′) | > 300° | violett | Barnett u. Cook, Soc. **123**, 2631 |
| 10,10,10′,10′-Tetramethyl-9,10,9′,10′-tetrahydro-dianthranyl-(9,9′) | 315° | — | Barnett u. Matthews, B. **59**, 767 |
| 10,10,10′,10′-Tetraäthyl-9,10,9′,10′-tetrahydro-dianthranyl-(9,9′) (?) | 210° | — | Kehrmann, Monnier u. Ramm, B. **56**, 169 |
| 10,10,10′,10′-Tetraphenyl-9,10,9′,10′-tetrahydro-dianthranyl-(9,9′) | > 320° | — | Barnett, Cook u. Nixon, Soc. **1927**, 504 |
| 10,10′-Dibenzoyl-9,10,9′,10′-tetrahydro-dianthranyl-(9,9′) | 269° | — | Cook, Soc. **1926**, 1677 |
| 10,10′-Dichlor-dianthranyl-(9,9′) | > 300° | blau | Sachse, B. **21**, 2513 |
| 10,10′-Dibrom-dianthranyl-(9,9′) | > 300° | — | Liebermann u. Gimbel, B. **20**, 1855. — Sachse, B. **21**, 2513 |
| 10,10′-Dinitro-dianthranyl-(9,9′) | 337° (Zers.) | — | Gimbel, B. **20**, 2433 |
| 10,10′-Diamino-dianthranyl-(9,9′) | 307—309° (Zers.) | gelbgrün | Gimbel, B. **20**, 2433 |
| | 334° | | K. H. Meyer u. Schlösser, B. **46**, 29 |

[1]) Scholl und Mansfeld, B. **43**, 1736 (1910).

| | Schmelzpunkt | Fluoreszenz der Lösung | Autor |
|---|---|---|---|
| 10,10′-Dioxy-dianthranyl-(9,9′) (Dianthranol) | ca. 230° | — | H. Meyer, M. **30**, 176 |
| Dianthranol-diacetat | 273—275° (Zers.) | — | H. Meyer, M. **30**, 168 |
| | 276—279° | — | Orndorff u. Bliß, Am. **18**, 462 |
| | 275° | — | Barnett u. Matthews, Soc. **123**, 380 |
| Dianthranol-dibenzoat | > 350° | — | Barnett u. Matthews, Soc. **123**, 380 |
| Dianthranol-dimethyläther | 245° | — | H. Meyer, M. **30**, 168 |
| | 247° | — | Barnett u. Matthews, Soc. **123**, 380 |
| 10,10′-Dioxy-9,9′,10,10′-tetrahydro-dianthranyl-(9,9′) | 150—153° | — | Eckert u. Hofmann, M. **36**, 497 |
| 9,9′-Dioxy-9,9′,10,10′-tetrahydro-dianthranyl-(9,9′) (Anthrapinakon) | 182° (Zers.) | — | Schulze, B. **18**, 3034 |
| Äthylenoxyd-dispiro-9,10,9′10′-dihydro-anthracen (Anthrapinakolin) | 219° | violett | Barnett u. Matthews, Soc. **123**, 380 |
| 10,10′-Dioxo-9,10,9′,10′-tetrahydro-dianthranyl-(9,9′) (Dihydro-dianthron) | ca. 250° (Zers.) | — | Orndorff u. Bliß, Am. **18**, 455. — K. H. Meyer, A. **379**, 63 |
| | 230—250° | — | Padova, C. r. **148**, 290 |
| | 252—254° | — | Meisenheimer u. Connerade A. **330**, 168 |
| 9-Brom-dihydro-dianthron | 187° | — | K. H. Meyer u. Sander, A. **396**, 144 |
| 9,9′-Dimethoxy-dihydro-dianthron | 239—240° | — | K. H. Meyer, A. **379**, 69 |
| Dihydro-dianthron-diimid | 201—202° | — | Kaufler u. Suchannek, B. **40**, 518 |
| | 204—205° | — | K. H. Meyer u. Schlösser, B. **46**, 29 |

## VI. Seitenkernderivate der meso-Oxyverbindungen.

Nukleare Substituenten sind meist von beträchtlichem Einfluß auf die Reaktivität von Substituenten in *ms*-Stellung, und andererseits sind die nuklearen Substituenten im Anthrahydrochinon (Oxydationsstufe der Leukoverbindungen) um vieles beweglicher als im Anthrachinon. Es soll deshalb eine kurze Übersicht über nuklear substituierte *ms*-Oxyderivate unbeschadet gelegentlicher Erwähnung solcher Verbindungen an anderer Stelle gegeben werden. In der Hauptsache wird es sich um Derivate des Anthrahydrochinons, des Oxanthrons, des Anthranols, des Anthrons, des Dianthranols, des Dihydrodianthrons und des Dianthrons handeln. Die Darstellungsmethoden solcher Verbindungen sind im wesentlichen dieselben wie diejenigen der Grundsubstanzen, und es kann natürlich auf diese Methoden nicht noch einmal in der Ausführlichkeit eingegangen werden, wie sie bei jenen Grundsubstanzen am Platze schien (vgl. S. 143, 147, 162, 165, 167, 178, 180).

### a) Derivate des Oxanthrons bzw. Anthrahydrochinons („Leukoverbindungen").

Diese Oxydationsstufe liegt in den alkalischen *Küpen* der Anthrachinonfarbstoffe vor, beansprucht also an sich großes Interesse; doch sind wegen der großen Zersetzlichkeit dieser Verbindungen nur in den wenigsten Fällen die

Körper als solche isoliert worden. In einigen Fällen hat man haltbarere Derivate dargestellt[1]).

Als *Reduktionsmittel* zur Darstellung dieser Reduktionsstufe dienten:

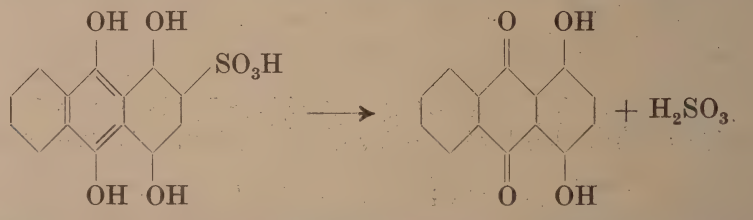
1. in *alkalischer* Lösung: Zinkstaub[2]), Natriumhydrosulfit[3]), Natriumsulfid[4]);
2. in *saurer* Lösung: Zinkstaub und Eisessig[5]), Aluminiumbronze und konz. Schwefelsäure[6]), Jodwasserstoffsäure und Phosphor[7]).

In Gegenwart von Acetanhydrid und Natriumacetat entstehen mit Zinkstaub gleich die beständigeren Diacetate der Hydrochinone.

Aluminium und konz. Schwefelsäure haben besonders Eckert und Pollak[8]) als ein zur Darstellung von Anthrahydrochinonen geeignetes Reduktionsmittel verwandt. Es werden zwar damit zum Schluß die Anthrone erhalten, als Zwischenprodukte aber die Anthrahydrochinone, die besonders gut als Diacetate oder Dibenzoate zu fassen sind.

*Anthrahydrochinon-sulfosäuren* entstehen aus Anthrachinon-sulfosäuren bei der Reduktion mit Natriumsulfid; weshalb letztgenannte Säuren als Katalysatoren bei Reduktionen mit Natriumsulfid wirken. Viele Azofarbstoffe werden schnell entfärbt, wenn man sie mit Natriumsulfidlösungen erhitzt, die eine kleine Menge einer Anthrachinon-sulfosäure enthalten[9]).

Manche Oxy-sulfosäuren des Anthrahydrochinons wie Leuko-chinizarin-2-sulfosäure gehen unter Oxydation des Hydrochinons zum Chinon und unter reduktiver Eliminierung der Sulfogruppe augenblicklich in die Oxy-anthrachinone über, wenn man sie mit Sodalösung erhitzt[10]), z. B.:




Vielleicht tritt hierbei erst Umlagerung zu Produkten ein, die nach Art des Leukochinizarins I (s. u.) gebaut sind.

Die interessanteste und technisch wichtigste Verbindung unter den Anthrahydrochinonen ist *Leukochinizarin*. Durch kurze Einwirkung von Jodwasserstoff erhielt Liebermann[11]) aus Chinizarin einen Körper, den er Chinizarinhydrür nannte und als

---

[1]) Vgl. z. B. Morton Sundour Fabrics, Ltd., E. P. 245587 (1924); C. **1926**, I, 2976. — Höchst, E. P. 240459 (1925); C. **1926**, I, 2976.

[2]) Bayer, D.R.P. 90722 (1896); Frdl. **4**, 324.

[3]) Grandmougin, J. pr. [2] **76**, 130, 141 (1907). — Höchst, D.R.P. 205149 (1907); Frdl. **9**, 724. [4]) Barnett und Matthews, Soc. **125**, 1079 (1924).

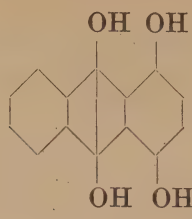
[5]) Bayer, D.R.P. 89027 (1896); Frdl. **4**, 322.

[6]) Eckert und Pollak, M. **38**, 11 (1917). — Bayer, D.R.P. 246079 (1911); Frdl. **11**, 589.

[7]) Liebermann, A. **212**, 9 (1882). — Rosenstiehl, A. ch. [5] **18**, 230 (1879).

[8]) Eckert und Pollak, M. **38**, 11 (1917). — Bayer, D.R.P. 246079 (1911); Frdl. **11**, 589. [9]) Barnett und Matthews, Soc. **125**, 1079 (1924).

[10]) Marschalk, Bl. [4] **41**, 943 (1927). [11]) Liebermann, A. **212**, 9 (1882).




auffaßte; K. H. Meyer und Sander[1]) wiesen aber nach, daß in dem Körper das *1,4-Dioxy-oxanthron* vorliegt. Die sogenannten beiden *Leukochininzarine I* und *II*, die durch Reduktion von Purpurin entstehen, sind zu manchen Umsetzungen benutzt worden[2]). Man reduziert am besten mit Aluminium und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure[3]), aber auch Zinkstaub und Eisessig oder Zink und Schwefelsäure[4]) sind geeignet. Im letzteren Falle hält man die Temperatur möglichst tief (—5 bis —10°). Die beiden Leukochinizarine entstehen nacheinander.

Tabelle 27. **Anthrahydrochinonderivate (Leukoverbindungen).**

| | Schmelzpunkt | Schmelzpunkt der peracetylierten Verbindung | Reduktionsmittel | Autor |
|---|---|---|---|---|
| 1-Oxy-anthrahydrochinon | 133—135° | — | $SnCl_2$ + HCl | Höchst |
| 1,2-Dioxy-anthrahydrochinon (Leukoalizarin) | 150° | — | $Na_2S_2O_4$ | Grandmougin, J. pr. [2] **76**, 141 |
| 1,3-Dioxy-anthrahydrochinon (Leukoxanthopurpurin) | — | — | HJ + P | Rosenstiehl, A. ch. [5] **18**, 230 |
| 1,4-Dioxy-anthrahydrochinon (Leukochinizarin) | 155° | — | $Na_2S_2O_4$; HJ + P; $SnCl_2$ | Grandmougin, J. pr. [2] **76**, 139 |
| | 153—154° | — | | Friedländer u. Schick. C. **1904**, I, 101 |
| 2,3-Dioxy-anthrahydrochinon (Leukohystazarin) | — | 217—219° | Zn + Na-acetat + Acetanh. | Schöller, B. **22**, 684 |
| 2,6-Dioxy-anthrahydrochinon (Leukoanthraflavin) | — | 274° | Zn + Na-acetat + Acetanh. | Liebermann, B. **21**, 1173 |
| 2,7-Dioxy-anthrahydrochinon (Leukoisoanthraflavin) | — | 235—240° | Zn + Na-acetat + Acetanh. | Liebermann, B. **21**, 1173 |
| 1,2,3-Trioxy-anthrahydrochinon (Leukoanthragallol) | — | 203° | Zn + Na-acetat + Acetanh. | Liebermann, B. **21**, 1172 |
| 1,2,6-Trioxy-anthrahydrochinon (Leukoflavopurpurin) | — | 239—240° | Zn + Na-acetat + Acetanh. | Liebermann, B. **21**, 442 |
| 1,2,5,8-Tetraoxy-anthrahydrochinon (Leukoalizarinbordeaux) | 220° | — | $Na_2S_2O_4$ | Dawson, E. P. 174136 |
| | | | Zn + $NH_3$ | Bayer, D.R.P. 90772 |
| 1,4,5,8-Tetraoxy-anthrahydrochinon | — | — | $Na_2S_2O_4$; $SnCl_2$ + HCl | Höchst, D.R.P. 205149 |
| 1,5-Dichlor-anthrahydrochinon | — | 249° | Al + $H_2SO_4$ | Eckert u. Pollak, M. **38**, 11 |

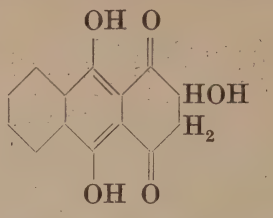
[1]) K. H. Meyer und Sander, A. **420**, 113 (1920).

[2]) Bayer, D.R.P. 91149 (1895); 91150 (1896); 91152 (1896); 92591 (1896); 93223 (1896); Frdl. **4**, 315—320. — Höchst, D.R.P. 205149 (1907); 204411 (1907); 205096 (1907); Frdl. **9**, 724—727. — A. G. Perkin und Goodall, Soc. **125**, 470 (1924).

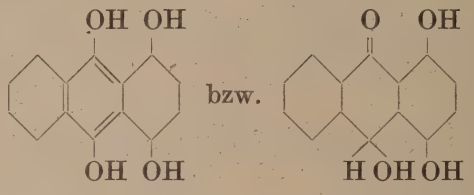
[3]) Bayer, D.R.P. 246079 (1912); Frdl. **11**, 589.

[4]) Bayer, D.R.P. 89027 (1895); Frdl. **4**, 322.

Nach K. H. Meyer und Sander[1]) ist *Leukochinizarin I* als Verbindung folgender Art aufzufassen:




So wird verständlich, daß diese Verbindung leicht schon durch Wasserabspaltung in Chinizarin übergeht. Für *Leukochinizarin II* ergibt sich dann die Formel:




es ist also nichts weiter als Liebermanns „Chinizarinhydrür" (s. o.).

*Hydride des Anthrahydrochinons* sind im Zusammenhang mit den Hydriden des Anthrachinons (S. 263) behandelt.

### b) Derivate des Anthrons bzw. Anthranols („Desoxyverbindungen").

Diese Verbindungen können außer durch *Reduktion* auch *synthetisch* gewonnen werden.

**Alkyl- und Aryl-anthrone.** Sie sind zum Teil durch Reduktion der Chinone, zum Teil durch Synthese erhalten worden. Der synthetische Weg führt über die Benzyl-benzoesäuren, die oft durch Reduktion der entsprechenden Benzoyl-benzoesäuren mittels Zinkstaub und Natronlauge dargestellt werden und meist sehr leicht schon bei schwachem Erwärmen mit wasserentziehenden Mitteln in die Anthrone übergehen, auf jeden Fall leichter, als die Benzoyl-benzoesäuren Anthrachinone geben:

Man macht bei manchen Synthesen von Anthrachinonderivaten davon Gebrauch (vgl. S. 247, 248). Als Beispiele seien die Darstellung von *2-Phenyl-anthron* durch Scholl und Neovius[2]), ferner von *2-Äthyl-*, *Propyl-* und *Isopropyl-anthron* durch Scholl[3]) genannt. Nuklear methylierte, gleichzeitig aber auch in *ms*-Stellung arylierte Anthrone hat Guyot[4]) auf ähnlichem Wege, nach der Baeyerschen Methode gewonnen (s. u.).

Bei der Reduktion von homologen Anthrachinonen mit Zinkstaub und Ammoniak findet sich, falls die Einwirkung nicht zu energisch war,

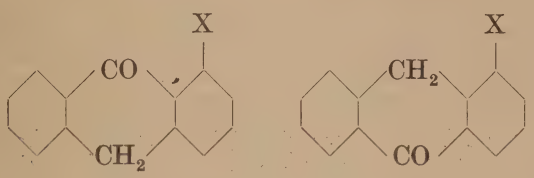
---

[1]) K. H. Meyer und Sander, A. **420**, 113 (1920).
[2]) Scholl und Neovius, B. **44**, 1075 (1911).
[3]) Scholl, M. **32**, 687 (1911). [4]) Guyot, Bl. [3] **17**, 966, 982 (1897).

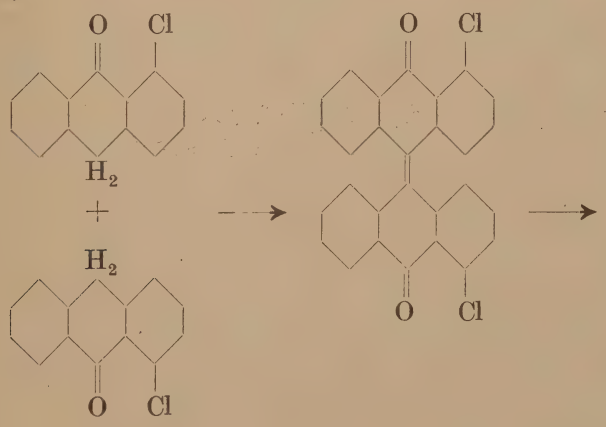
neben dem Dihydro-anthranol und dem Pinakon auch das homologe Anthron vor; andernfalls entsteht nur das Dihydro-anthranol bzw. daraus gleich das Anthracenderivat. v. Braun und Bayer[1]) haben auf diese Weise *1-Methyl-*, *1,3-Dimethyl-* und *1,4-Dimethyl-anthron* dargestellt.

**Halogen-anthrone.** Mehrere Halogen-anthrone haben Eckert und Tomaschek[2]) sowie Barnett und Matthews[3]) dargestellt; die Produkte von Eckert scheinen jedoch noch recht unrein gewesen zu sein. Die beiden Methoden, die zur Reduktion der Halogen-anthrachinone angewandt wurden, ergänzen sich aufs beste, denn wo die eine (Zinn + Salzsäure) versagt, leistet die andere (Aluminium + konzentrierte Schwefelsäure) gute Dienste.

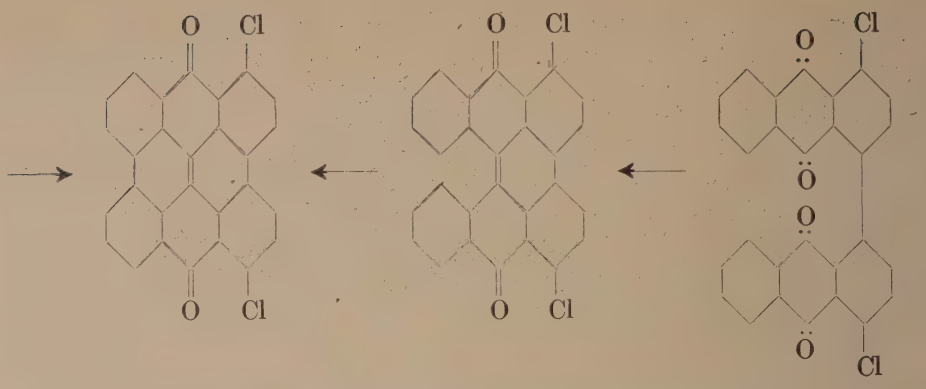
Die *Entscheidung der Konstitution* ist bei den Monoderivaten nicht ohne weiteres zu fällen. Es kommen nämlich zunächst zwei Möglichkeiten in Frage, und in manchen Fällen sind auch beide Isomeren erhalten worden:



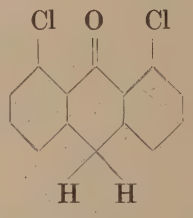

So gewannen Barnett und Matthews[4]) mit der Aluminium-Methode *1-Chlor-anthron-(9)*, mit der Zinn-Methode *1-Chlor-anthron-(10)* [= 4-Chlor-anthron-(9)], die beide gleichen Schmelzpunkt, aber erniedrigten Misch-Schmelzpunkt zeigen. Die Konstitution der beiden ließ sich nur auf Grund der von Eckert und Tomaschek beobachteten Tatsache feststellen, daß erstgenanntes Produkt ein Dichlor-dianthron gibt, welches photochemisch in ein auch aus 4,4′-Dichlor-1,1′dianthrachinonyl erhältliches Dichlor-*ms*-naphtho-dianthron überzuführen war:




[1]) v. Braun und Bayer, B. **59**, 914 (1926). — Vgl. Elbs, J. pr. [2] **41**, 13 (1890).
[2]) Eckert und Tomaschek, M. **39**, 839 (1918).
[3]) Barnett und Matthews, Soc. **123**, 2549 (1923).
[4]) Barnett und Matthews, Soc. **123**, 2549 (1923).



Für das aus 1,8-Dichlor-anthrachinon entstehende Dichlor-anthron ist wegen der anzunehmenden sterischen Hinderung die Struktur eines 1,8-Dichlor-anthron-(9) wahrscheinlich:



*1,5-Dichlor-anthron* wie auch *1,5-Dichlor-anthranylacetat* und *1,5-Dichlor-anthranyl-methyläther* geben mit Brom 1,5-Dichlor-9-brom-anthron, während Anthranyl-methyläther selbst beim Bromieren 9-Brom-anthranyl-methyläther liefert[1]).

Die beiden Chloratome in 1,5-Stellung wirken stark stabilisierend auf 9-Brom- oder 9-Chlor-anthron. Während letztere Verbindung gar nicht zu erhalten ist und 9-Brom-anthron sich schon beim Aufbewahren zersetzt, sind die 1,5-Dichlorderivate haltbar. Auch die 1,5-dichlorierten Anthranyläther sind beständiger als die Anthranyläther selbst. Große Unterschiede finden sich auch bei der Einwirkung organischer Basen auf *1,5-Dichlor-9-brom-anthron* und auf *9-Brom-anthron*. Letzteres gibt nämlich Dianthron, Dihydro-dianthron und 9-Brom-dihydro-dianthron, das 1,5-Dichlorderivat dagegen tauscht sein Brom gegen den Aminrest aus. Als weiterer Unterschied sei noch das Verhalten bei der Friedel-Craftsschen Reaktion erwähnt[2]). Während 9-Brom-anthron beim Umsatz mit Benzol und Aluminiumchlorid viel harzige Nebenprodukte gibt, entsteht 1,5-Dichlor-9-phenyl-anthron auf analoge Weise fast quantitativ.

**Oxy-anthrone.** Sie sind sowohl reduktiv als auch synthetisch erhalten worden. Als synthetische Methode kommt die Baeyersche in Frage[3]), nach der substituierte Diphenylmethan-2-carbonsäuren durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Anthronderivate übergeführt werden. So wurde z. B. *2-Oxy-anthron-(9)* aus 4'-Oxy-diphenylmethan-2-carbonsäure erhalten:

[1]) Barnett, Cook und Matthews, B. **58**, 976 (1925).
[2]) Barnett und Matthews, B. **59**, 670 (1926).
[3]) Bistrzycki und Yssel de Schepper, B. **31**, 2790 (1898).

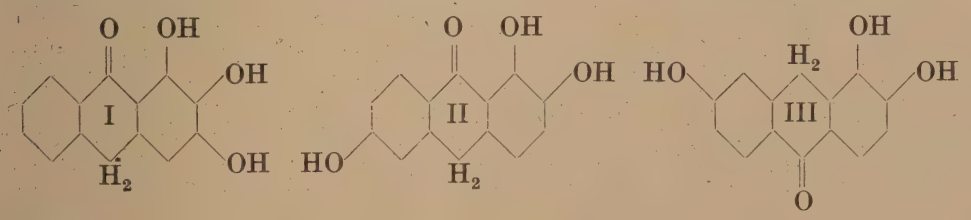
ähnlich 2-Oxy-4-methyl-anthron-(9) und 1,2,6-Trimethoxy-anthron-(9).

Da das synthetisch gewonnene Oxy-anthron verschieden ist von der Liebermannschen, durch Reduktion dargestellten Verbindung, die Konstitution des ersteren aber durch die Synthese eindeutig festgelegt ist, bleibt für das Reduktionsprodukt nur die Form eines *2-Oxy-anthron-(10)* übrig.

Für die Darstellung der Oxy-anthrone durch Reduktion der Oxy-anthrachinone kann nach Liebermann[1]) Zinkstaub und Ammoniak benutzt werden. Besser soll sich nach Perkin und Breare[2]) eine Lösung von Stannochlorid in starker Salzsäure empfehlen. Dieses Mittel reduziert Chinizarin jedoch nur bis zur Leukostufe. Für 1-Oxy-anthrachinon, 1,5-Dioxy-anthrachinon und 1,2,3- sowie 1,2,6-Trioxy-anthrachinon ist auch amalgamiertes Aluminium und Ammoniak geeignet[3]). In der Technik ist Zink und Salzsäure (in Eisessig) am Platze[4]).

Auch hier entstehen bisweilen beide möglichen Isomeren nebeneinander; so gibt z. B. Alizarin-2-methyläther[5]) als Hauptprodukt *1-Oxy-2-methoxy-anthron-(9)*, als Nebenprodukt *1-Oxy-2-methoxy-anthron-(10)*.

Die *Konstitution* der aus direkter Synthese hervorgegangenen Produkte ist gewöhnlich dadurch sichergestellt. Diejenige der durch Reduktion gewonnenen Oxy-anthrone haben A. G. Perkin und seine Schüler[6]) in manchen Fällen auf folgende Weise bestimmt. Die Anthrone wurden mit Glycerin und Schwefelsäure zu Benzanthronen kondensiert und diese auf ihr Verhalten bei der Methylierung geprüft. Ließen sich alle Hydroxylgruppen ohne weiteres verätherm, so ist keine derselben einem Carbonyl benachbart, bleibt aber eine unverätherte, so steht sie in *peri*-Stellung zum Carbonyl. So ergab sich für *Anthragallol-anthron (I)*, *Flavopurpurin-anthron (II)*, und *Anthrapurpurin-anthron (III)* mit Hilfe der zugehörigen Benzanthrone (V—VI) folgende Struktur, weil IV und V nur Dimethyläther, VI aber einen Trimethyläther gab:



[1]) Liebermann, A. **212**, 1 (1882). — Roemer, B. **14**, 1259 (1881). — Liebermann und Simon, B. **14**, 1264 (1881). — Roemer und Schwarzer, B. **15**, 1040 (1882). — A. G. Perkin und Whattam, Soc. **121**, 289 (1922). — Liebermann, B. **21**, 435 (1888).

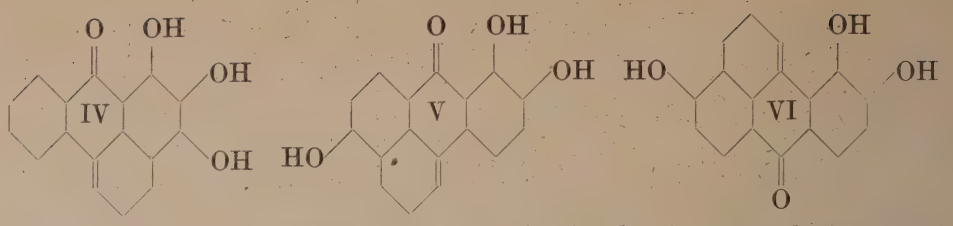
[2]) Höchst, D.R.P. 242053 (1910); Frdl. **10**, 532. — A. G. Perkin und Breare, Soc. **123**, 2603 (1923). — A. G. Perkin und Goodall, Soc. **125**, 470 (1924). — A. G. Perkin und Miller, Soc. **127**, 2684 (1925).

[3]) Macmaster und Perkin, Soc. **1927**, 1306.

[4]) Bayer, D.R.P. 296091 (1915); Frdl. **13**, 391; 301452 (1916); Frdl. **13**, 392; 305886 (1917); Frdl. **13**, 393.

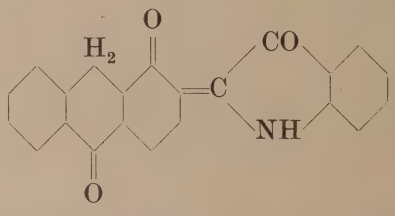
[5]) Miller und A. G. Perkin, Soc. **127**, 2684 (1925).

[6]) Cross und Perkin, Soc. **1927**, 1297.



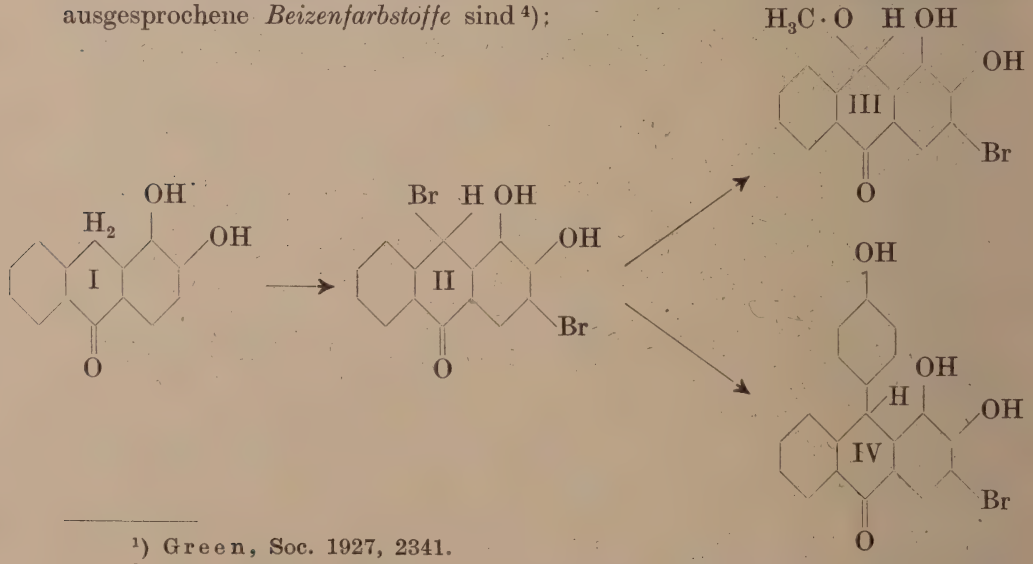

Einer anderen Methode der Konstitutionsbestimmung bedient sich Green[1]). Nach diesem Autor geben nämlich *peri*-Dioxyverbindungen, also 1,9-Dioxy-anthracene mit Thionylchlorid genau so gut ringförmige Thionylverbindungen wie *o*-Dioxyverbindungen, während 1,10-Dioxy-anthracene nicht in diesem Sinne reagieren. Für Anthragallol-anthron ergab sich so die Struktur eines 1,2,3,10-Tetraoxy-anthracens im Gegensatz zu der Angabe von Cross und Perkin, die es nach ihrer Methode als ein 1,2,3,9-Tetraoxy-anthracen erkannten.

1-Oxy-anthron läßt sich mit *α*-Isatinchloriden und -aniliden zu blauen bis grünblauen *Farbstoffen* wohl folgender Art kondensieren[2]):




Dieser einfachste Vertreter führt die Namen **Helindonblau 3 GN** (Höchst) und **Thioindigoblau 2 G** (Kalle).

Desoxy-alizarin (I) wird sowohl in *ms*-Stellung als im Seitenkern halogeniert; das so z. B. entstehende 1,2-Dioxy-3,9-dibrom-anthron-(10) (II) läßt sich mit Methylalkohol leicht zum Methoxy-anthron (III) umsetzen[3]), aber auch mit Phenolen zu Körpern folgender Art (IV), die interessanterweise ausgesprochene *Beizenfarbstoffe* sind[4]);




[1]) Green, Soc. 1927, 2341.
[2]) Höchst, D.R.P. 242053 (1910); Frdl. **10**, 532; vgl. 239674 (1910); Frdl. **10**, 533.
[3]) Bayer, D.R.P. 117923 (1899); Frdl. **6**, 423.
[4]) Bayer, D.R.P. 117894 (1899); Frdl. **6**, 422.

*1-Oxy-anthron*, *1,2-Dioxy-anthron* **(Anthrarobin)** und *1,8-Dioxy-anthron* **(Cignolin)** sind als Heilmittel gegen Psoriasis und andere Hautkrankheiten brauchbar und zwar soll letzteres die doppelte Wirksamkeit des Chrysarobins besitzen; *2-Oxy-anthron* ist aber in dieser Hinsicht völlig wirkungslos[1]). *1,8-Dioxy-3-methyl-anthron* **(Chrysarobin,** Chrysophanolanthranol) ist auch ein wirksames Abführmittel. Es kommt im offizinellen Chrysarobin vor, das aus Araroba- oder Goapulver gewonnen wird.

**Anthron-sulfosäuren** können nach der Liebermann-Gimbelschen Reduktionsmethode, also mit Zinn (oder Eisen) und Salzsäure dargestellt werden, und, man kann sagen ausnahmsweise auch mit alkalischem Hydrosulfit[2]). Dieses Reduktionsmittel erzeugt ja gewöhnlich die Anthrahydrochinonstufe, führt aber schon beim Anthrachinon bei längerer Einwirkung zum Anthron. Bei den Sulfosäuren, besonders der $\alpha$-Säure ist die Neigung zur Bildung der Anthrone nun so stark, daß ausschließlich diese erhalten werden.

Die Anthron-sulfosäuren sind in neutraler oder saurer Lösung fast farblos, werden aber schon durch eine Spur Alkali gelb bis orange. Die 1,8-Disulfosäure kann geradezu als *Indikator* verwandt werden[3]).

**Anthron-carbonsäuren** sind nur in sehr geringer Zahl bekannt; sie sind durch Synthese[4]) wie auch von Anthrachinonen aus[5]) zu erhalten.

**Amino-anthrone.** Die Darstellung von 1- und 2-Amino-anthron durch Reduktion der Amino-anthrachinone mit Aluminiumpulver und konz. Schwefelsäure findet sich in einer Patentschrift[6]) erwähnt. Eine Reihe von N-alkylierten Amino-anthronen sind aus den Benzyl-benzoesäuren dargestellt worden[7]).

**Keto-Enol-Tautomerie.** Interessant ist es, die Wirkung der Substituenten in den Seitenkernen auf das Keto-Enol-Gleichgewicht zu studieren, worüber zum Teil in einem anderen Kapitel berichtet wird (vgl. S. 197 ff.). K. H. Meyer[8]) hat festgestellt, daß Hydroxylgruppen im Seitenkern die Tendenz zur Enolisierung verringern. Ähnliches finden auch Bistrzycki und Yssel de Schepper[9]). Sie schreiben dem *2-Oxy-9-anthron* wegen seiner Löslichkeit in Kalilauge noch die Anthranolformel zu, während sie das *1,2,6-Trimethoxy-anthron* wirklich für das Anthron halten, weil es selbst in siedender Kalilauge praktisch unlöslich ist. Weiteres Material liefern die Beobachtungen von v. Braun und Bayer[10]), nach denen *1-Methyl-anthron*, *1,3-Dimethyl-anthron* und *1,4-Dimethyl-anthron* in heißer Natronlauge nur äußerst schwer löslich und mit Acetanhydrid und Natriumacetat nicht acetylierbar sind, was wiederum für eine starke Herabminderung der Enolisierungstendenz spricht. Diese Autoren bevorzugen übrigens die 1,9-Formel (I) der monosubstituierten Anthrone vor der 1,10-Formel (II).

---

[1]) Bayer, D.R.P. 296091 (1915); Frdl. **13**, 391; 301452 (1916); Frdl. **13**, 392.

[2]) Liebermann und Zsuffa, B. **43**, 1007 (1910). — Battegay und Brandt, Bl. Mulh. **86**, 365 (1920). — Battegay und Hueber, Bl. [4] **33**, 1094 (1923).

[3]) Barnett und Matthews, Soc. **125**, 1079 (1924).

[4]) Graebe und Juillard, A. **242**, 214 (1887). — Limpricht, A. **309**, 121 (1899).

[5]) Barnett, Cook und Grainger, B. **57**, 1775 (1924).

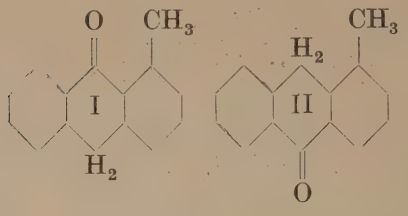
[6]) Bayer, D.R.P. 201542 (1907); Frdl. **9**, 682.

[7]) Soc. St. Denis, D.R.P. 112297 (1898); 114198 (1898); 114197 (1898); Frdl. **6**, 306—308. — Haller und Guyot, C. r. **119**, 139 (1894). — Weitz, A. **418**, 29 (1919).

[8]) K. H. Meyer und Sander, A. **420**, 113 (1920).

[9]) Bistrzycki und Yssel de Schepper, B. **31**, 2790 (1898).

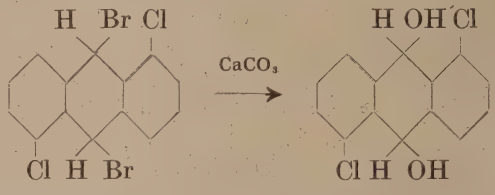
[10]) v. Braun und Bayer, B. **59**, 914 (1926).




### c) Derivate des Dihydro-anthranols und Dihydro-anthradiols.

Von ersteren sind besonders *Methylderivate*[1]) dargestellt worden und zwar nach der für die Gewinnung von Dihydro-anthranolen üblichen v. Pergerschen Methode. In den zahlreichen Fällen, in denen nach dieser Methode Anthrachinonderivate zu Anthracenderivaten reduziert wurden, sind stets Dihydro-anthranole als Zwischenstufen anzunehmen, wenn sie auch gewöhnlich nicht isoliert worden sind.

*1,5-Dichlor-9,10-dihydro-anthradiol-(9,10)* konnten Barnett, Cook und Matthews[2]) aus 1,5-Dichlor-anthracen-9,10-dibromid durch Einwirkung neutraler säurebindender Mittel darstellen:




Es ist besonders dadurch interessant, daß es in der *cis- und trans-Form* erhalten worden ist. Die *cis*-Form verträgt Kochen mit alkoholischer Kalilauge, ohne Zersetzung zu erleiden, die *trans*-Form spaltet dagegen leicht Wasser ab.

1,4-Dichlor-anthracen-9,10-dibromid scheint nur in einer Form zu existieren, denn bei der Hydrolyse mit wäßrigem Aceton und Calciumcarbonat liefert es nur ein einziges *1,4-Dichlor-9,10-dihydro-anthradiol-(9,10)*[3]).

*1,5-Dichlor-9,10-diphenyl-9,10-dihydro-anthradiol* ist im Gegensatz zu anderen Dihydro-anthrahydrochinonen sehr beständig gegen Reduktionsmittel[4]). (Siehe hierzu die Tabellen auf Seite 193—195.)

### d) Derivate des Dihydro-dianthrons.

Sie werden stets durch Oxydation aus den entsprechenhen Anthronen erhalten und fast immer dient Ferrichlorid in Eisessig als ein für diesen Fall sehr bewährtes Oxydationsmittel (Methode von Dimroth). Es genügt, kurz auf einige Beispiele hinzuweisen. Eine Reihe von *Chlorderivaten* haben Eckert und Tomaschek[5]), später auch Barnett und Matthews[6]) dargestellt. *Oxyderivate* gewannen A. G. Perkin und Schüler[7]), das *2,2'-Di-*

[1]) v. Braun und Bayer, B. **59**, 914 (1926).
[2]) Barnett, Cook und Matthews, Rec. **44**, 728 (1925).
[3]) Barnett, Matthews und Wiltshire, Rec. **45**, 558 (1926).
[4]) Barnett, Cook und Wiltshire, Soc. **1927**, 1724.
[5]) Eckert und Tomaschek, M. **39**, 839 (1918).
[6]) Barnett und Matthews, Soc. **123**, 2549 (1923).
[7]) A. G. Perkin und Whattam, Soc. **121**, 289 (1922). — A. G. Perkin und Breare, Soc. **121**, 2603 (1922). — A. G. Perkin und Goodall, Soc. **125**, 470 (1924).

Tabelle 28.

**Derivate des Anthrons bzw. Anthranols (Desoxyverbindungen).**

| | Schmelzpunkt | Schmelzpunkt der peracetylierten Verbindung | Darstellung[1]) | Autor |
|---|---|---|---|---|
| 1-Oxy-anthron | 136—138° | — | 2 mit Sn + HCl + Eisessig | Liebermann u. Mamlock, B. 38, 1794 |
| 1-Methoxy-anthron | 105° | — | Methylierung | Graebe u. Bernhardt, A. 349, 224 |
| 2-Oxy-anthron-(9) | 221° | 141—142° | 1 aus 4′-Oxy-diphenylmethan-2-carbonsäure | Bistrzycki u. de Schepper, B. 31, 2794 |
| 2-Oxy-anthron-(10) | 202—206° Zers. | 155° | 2 mit Zn + $NH_3$ | Liebermann, A. 212, 28 |
| 1,2-Dioxy-anthron (Desoxyalizarin) (Anthrarobin) | 208° | 188° | 2 mit Zn + $NH_3$ | Roemer, B. 14, 1263. — Graebe u. Thode, A. 349, 207 |
| 1,4-Dioxy-anthron (Desoxychinizarin) | 156° | 188—189° | 2 mit HJ + P | Pleus, B. 35, 2925 |
| 1,5-Dioxy-anthron (Desoxyanthrarufin) | Zers. 200° | 184—185° | 2 mit HJ + P | Pleus, B. 35, 2928 |
| 1,8-Dioxy-anthron (Desoxychrysazin) (Chrysanthranol) | 176—177° 178—180° | 209—210° | 2 mit HJ + P | Schrobsdorff, B. 35, 2930 Bayer, D.R.P. 296091 |
| 2,3-Dioxy-anthron (Desoxyhystazarin) | 282° | 163—164° | 2 mit Zn + $NH_3$ | Schrobsdorff, B. 36, 2938 |
| 2,6-Dioxy-anthron (Desoxyanthraflavin) | — | 165° | 2 mit Zn + $NH_3$ | Liebermann, B. 21, 446 |
| 2,7-Dioxy-anthron (Desoxyisoanthraflavin) | > 330° | 173° | 2 mit Zn + $NH_3$ | Roemer u. Schwarzer, B. 15, 1040 |
| 1,2,3-Trioxy-anthron-(9) (Desoxyanthragallol) | 235° | 203—205° | 2 mit Sn + HCl + Eisessig; $SnCl_2$ + HCl | Liebermann, B. 21, 444. — Perkin u. Breare, Soc. 123, 2603 |
| 1,2,6-Trioxy-anthron-(9) (Desoxyflavopurpurin) | 258° | 250—260° | 2 mit Zn + $NH_3$ | Graebe u. Thode, A. 349, 214. — Liebermann, B. 21, 442, 1174 |
| 1,2,7-Trioxy-anthron-(10) (Desoxyanthrapurpurin) | — | 167° | 2 mit Zn + $NH_3$ | Liebermann, B. 21, 443. — Graebe u. Bernhardt, A. 349, 227 |
| 2-Oxy-4-methyl-anthron-(9) | 224° | — | 1 aus 2′-Methyl-4′-oxy-diphenylmethan-carbonsäure | Bistrzycki u. de Schepper, B. 31, 2793 |
| 1,3-Dioxy-4-methyl-anthron | 235° | — | 2 mit HJ | Barrowcliff u. Tutin, Soc. 91, 1912 |
| 1,8-Dioxy-3-methyl-anthron (Chrysarobin) | 205—210° 200—206° | — — | 2 mit HJ 2 mit Sn + HCl + Eisessig; Zn + $NH_3$ | Hesse, A. 309, 61 Liebermann, B. 21, 437 |
| 1,6,8-Trioxy-3-methyl-anthron (Emodinanthranol) | Zers. 250—258° | — | 2 mit HJ + P | Jacobson u. Adams, Am. Soc. 46, 1316 |
| 1,3,5,8-Tetraoxy-anthron (Desoxyanthrachryson) | — | 245° | 2 mit Zn + Acetanhydr. | Hirosé, B. 45, 2474 |

[1]) 1: Kernsynthese. 2: Reduktion des entsprechenden Anthrachinons.

| | Schmelzpunkt | Darstellung | Autor |
|---|---|---|---|
| 1-Methyl-anthron | 126—127° | 2 mit Zn + $NH_3$ | v. Braun u. Bayer, B. **59**, 914 |
| 2-Methyl-anthron-(9) | 100° | 1 aus 4′-Methyl-diphenylmethan-2-carbonsäure + $H_2SO_4$ | Limpricht, A. **314**, 241 |
| 2-Methyl-anthron-(10) | 86—88° | 2 mit Sn + HCl + Eisessig | Padova, A. ch. [8] **19**, 395 |
| | 80—84° | | Liebermann u. Mamlock, B. **38**, 1792 |
| 2-Phenyl-anthron | 144—145° | 1 aus 4′-Phenyl-benzyl-2-benzoesäure + $ZnCl_2$ | Scholl u. Neovius, B. **44**, 1075 |
| 1,3-Dimethyl-anthron | 119,5° | 2 mit Zn + $NH_3$ | v. Braun u. Bayer, B. **59**, 914 |
| | 155° (?) | | Elbs, J. pr. [2] **41**, 21 |
| 1,4-Dimethyl-anthron | 113° | 2 mit Zn + $NH_3$ | v. Braun u. Bayer, B. **59**, 914 |
| 2,3-Dimethyl-anthron | 149° | 1 aus 3′,4′-Dimethyl-diphenylmethan-2-carbonsäure + $H_2SO_4$ | Limpricht u. Martens, A. **312**, 103 |
| 2-Methyl-9-phenyl-anthron-(10) | 156—157° | 1 aus 5-Methyl-triphenylmethan-2-carbonsäure mit $H_2SO_4$ | Hemilian, B. **16**, 2365 |
| 3-Methyl-9-*p*-tolyl-anthron-(9) | 206° | | Guyot, Bl. [3] **17**, 9751 |
| | 207° | | Limpricht, A. **299**, 291 |
| 1-Chlor-anthron-(9) | 118° | 2 mit Al + $H_2SO_4$ | Barnett u. Matthews, Soc. **123**, 2549 |
| 1-Chlor-anthron-(10) | 118° | 2 mit Sn + HCl + Eisessig | Barnett u. Matthews, Soc. **123**, 2549 |
| 2-Chlor-anthron | 156° | 2 mit Sn + HCl + Eisessig | Barnett u. Matthews, Soc. **123**, 2549 |
| 1,4-Dichlor-anthron | 136—138° | 2 mit Al + $H_2SO_4$ | Eckert u. Tomaschek, M. **39**, 839 |
| 1,5-Dichlor-anthron | 192° | 2 mit Al + $H_2SO_4$ | Barnett u. Matthews, Soc. **123**, 2549 |
| | 178—180° | | Eckert u. Pollak, M. **38**, 11 |
| 1,8-Dichlor-anthron-(9) (?) | 167° | 2 mit Sn + HCl + Eisessig | Barnett u. Matthews, Soc. **123**, 2549 |
| 1,8-Dichlor-anthron-(10) | 198° | aus Tetrachlor-dihydro-dianthron | Barnett, Cook u. Matthews, Rec. **45**, 68 |
| 2,3-Dichlor-anthron | 202° | 2 mit Sn + HCl + Eisessig mit Al + $H_2SO_4$ | Barnett, Matthews u. Wiltshire, Rec. **45**, 558 |
| 1-Chlor-4-methyl-anthron | 145—146° | 2 mit HJ in Eisessig | O. Fischer u. Ziegler, J. pr. [2] **86**, 291 |

| | Schmelzpunkt | Autor |
|---|---|---|
| 1,5-Dichlor-anthranyl-methyläther | 104° | Barnett, Cook u. Matthews, B. 58, 976 |
| 1,5-Dichlor-anthranyl-äthyläther | 103° | Barnett, Cook u. Matthews, B. 58, 976 |
| 1,5-Dichlor-anthranyl-phenyläther | 113—114° | Barnett, Cook u. Matthews, Rec. 44, 728 |
| 1,5-Dichlor-anthranyl-acetat | 178° | Barnett, Cook u. Matthews, B. 58, 976 |
| 1,5,9-Trichlor-anthron-(10) | 194—195° | Barnett, Cook u. Matthews, B. 58, 976 |
| 1,5-Dichlor-9-brom-anthron-(10) | 214° (Zers.) | Barnett, Cook u. Matthews, B. 58, 976 |
| 1,5-Dichlor-9-nitro-anthron-(10) | 168° (Zers.) | Barnett, Cook u. Matthews, B. 58, 976 |
| 1,5-Dichlor-9-oxy-anthron-(10) | 196—197° | Barnett u. Matthews, Rec. 43, 530 |
| 1,5-Dichlor-9-dimethylamino-anthron-(10) | 195° | Barnett, Cook u. Matthews, B. 58, 976 |
| 1,5-Dichlor-9-anilino-anthron-(10) | 193° | Barnett, Cook u. Matthews, B. 58, 976 |
| 1,5-Dichlor-9-phenyl-anthron-(10) | 254° | Barnett u. Matthews, B. 59, 670. — Barnett, Cook u. Wiltshire, Soc. 1927, 1724 |
| 1,5,9-Trichlor-9-phenyl-anthron-(10) | 195° | Barnett u. Matthews, B. 59, 670 |
| 1,5-Dichlor-9-brom-9-phenyl-anthron-(10) | 171° | Barnett u. Matthews, B. 59, 670 |
| 1,5-Dichlor-9-nitro-9-phenyl-anthron-(10) | 140° (Zers.) | Barnett u. Matthews, B. 59, 670 |
| 1,5-Dichlor-9-phenyl-9-oxy-anthron-(10) | 224° | Barnett u. Matthews, B. 59, 670 |
| 1,5-Dichlor-9-phenyl-9-acetoxy-anthron-(10) | 254° | Barnett u. Matthews, B. 59, 670 |
| 1,8,9-Trichlor-anthron-(10) | 155° (Zers.) | Barnett, Cook u. Matthews, Rec. 45, 68 |
| 1,8-Dichlor-9-oxyanthron-(10) | 221—222° | Barnett, Cook u. Matthews, Rec. 45, 68 |
| 1,8-Dichlor-9-diäthylamino-anthron-(10) | 113—114° | Barnett, Cook u. Matthews, Rec. 45, 68 |
| Anthron-1-carbonsäure | 252—253° | Gräbe u. Juillard, A. 242, 255 |
| | 252° | Barnett, Cook u. Grainger, B. 57, 1775 |
| Anthron-2-carbonsäure | 305—310° | Limpricht, A. 309, 121 |

*phenylderivat* Scholl und Neovius[1]). Für die Darstellung einiger *Sulfosäuren* des Dihydro-dianthrons benutzten Barnett und Matthews[2]) Natriumperoxyd und Wasser als Oxydationsmittel.

Börnstein[3]) erhielt bei der Reduktion von 2-Methyl-anthrachinon ein Produkt, dessen hoher Schmelzpunkt (217—218°) auf ein *2,2'-Dimethyl-dihydro-dianthron* deutet.

Tabelle 29. **Derivate des Dihydro-dianthrons.**

| | Schmelzpunkt | Autor |
|---|---|---|
| 2,2'-Dimethyl-dihydro-dianthron (?) | 217—218° | Börnstein, B. 15, 1821 |
| 3,3'-Diphenyl-9,9'-dihydro-dianthron-(10,10') | 222—222,5° | Scholl u. Neovius, B. 44, 1075 |
| 1,1'-Dichlor-dihydro-dianthron | 292° (Zers.) | Barnett u. Matthews, Soc. 123, 2549 |
| 4,4'-Dichlor-dihydro-dianthron | — | Eckert u. Tomaschek, M. 39, 839 |
| 2,2' oder 3,3'-Dichlor-dihydro-dianthron | 270° (Zers.) | Barnett u. Matthews, Soc. 123, 2549 |
| 1,1',5,5'-Tetrachlor-dihydro-dianthron | 304—305° (Zers.) | Barnett u. Matthews, Soc. 123, 2549 |
| 1,1',8,8' oder 4,4',5,5'-Tetrachlor-dihydro-dianthron | > 325° | Barnett u. Matthews, Soc. 123, 2549 |
| 3,3'-Dioxy-dihydro-dianthron | ca. 300° | Perkin u. Whattam, Soc. 121, 289 |
| 3,3',4,4'-Tetraoxy-dihydro-dianthron | 268—270° (Zers.) | Perkin u. Goodall, Soc. 125, 470 |

Die schon eingangs erwähnte *Wechselwirkung zwischen Substituenten in den Seitenkernen und im Mittelkern* wurde im Vorstehenden zum Teil im einzelnen behandelt. Bezüglich der Wirkung von Substituenten in den Seitenkernen auf solche im Mittelkern sei besonders noch einmal an die Wirkung zweier Halogenatome in 1,5-Stellung erinnert, deren Einfluß kurz als ein *stabilisierender* charakterisiert werden kann. Zwei Chloratome in 1,5-Stellung verleihen auch der *ms*-Dihydro-anthradiol-Gruppierung Beständigkeit[4]), und ähnliches gilt von Methylgruppen in ihrer Wirkung die *ms*-Dihydro-anthranol-Gruppierung[5]). Hier ist besonders der stabilisierende Einfluß einer $\alpha$-ständigen Methylgruppe bemerkenswert. Auch in 1,8-Stellung befindliche Chloratome vermögen bisweilen in diesem Sinne zu wirken: so ist 1,8-Dichlor-9-nitro-9,10-dihydro-anthranol selbst gegen kochenden Eisessig beständig[6]), während man 9-Nitro-9,10-dihydro-anthranol in freiem Zustande ja nicht kennt.

Die Wirkung der *ms*-Substituenten auf Seitenkern-Substituenten tritt besonders bei den Anthronen (Desoxyverbindungen) und noch stärker bei den Anthrahydrochinonen (Leukoverbindungen) zutage und macht sich in einer *erhöhten Reaktivität* der nuklearen Substituenten geltend. Dieser Umstand

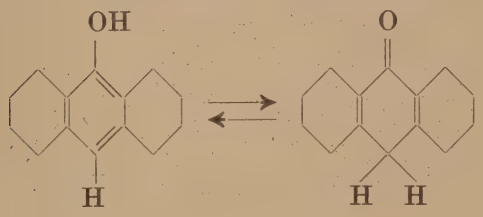
[1]) Scholl und Neovius, B. 44, 1075 (1911).
[2]) Barnett und Matthews, Soc. 125, 1079 (1924).
[3]) Börnstein, B. 15, 1821 (1882).
[4]) Barnett, Cook und Matthews, Rec. 44, 728 (1925).
[5]) v. Braun und Bayer, B. 59, 914 (1926).
[6]) Barnett und Matthews, Rec. 43, 530 (1924).

ist z. B. bei den Desoxyverbindungen dazu ausgenutzt worden, um Oxy-anthrachinone zu alkylieren, was bei $\alpha$-Oxy-anthrachinonen oft Schwierigkeiten macht, keinesfalls jedoch bei den entsprechenden Desoxyverbindungen, die nach erfolgter Alkylierung dann leicht wieder zu Anthrachinonen oxydiert werden können[1]). Die Beweglichkeit der Substituenten in den Leukoverbindungen hat man sich besonders bei Substitutionsreaktionen zunutze gemacht. Erstaunlich leicht werden z. B. Aminogruppen gegen Hydroxylgruppen ausgetauscht, wenn man Leuko-*p*-amino-oxy-anthrachinone in der sauren Reduktionslösung kocht[2]). Dabei können auch $\beta$-ständige Aminogruppen eliminiert werden[3]). Eine ähnlich leichte „Hydrolysierbarkeit" wie die Aminogruppen der Leuko-amino-anthrachinone zeigen von anderen aromatischen Aminen nur die Polyaminoverbindungen. Aber auch die umgekehrte Reaktion, der Ersatz von Hydroxylgruppen durch Aminreste ist in den Leukoverbindungen gegenüber den Anthrachinonen sehr erleichtert, wovon z. B. bei der Darstellung von Verbindungen aus der Chinizaringrün- und Chinizarinblaugruppe Gebrauch gemacht werden kann[4]) (vgl. auch S. 428, 452, 455).

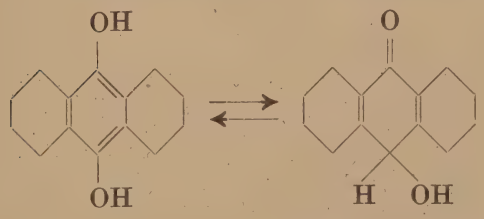
## VII. Desmotropie und Tautomerie bei meso-Derivaten des Anthracens und Dianthranyls („Transanular-Tautomerie").

Wegen der Wichtigkeit dieser Erscheinungen seien die Beziehungen zwischen den Tautomeren hier noch einmal zusammengefaßt. Es wird die Tautomerie folgender Paare behandelt werden:

**1. Anthranol — Anthron**




**2. Anthrahydrochinon — Oxanthron**



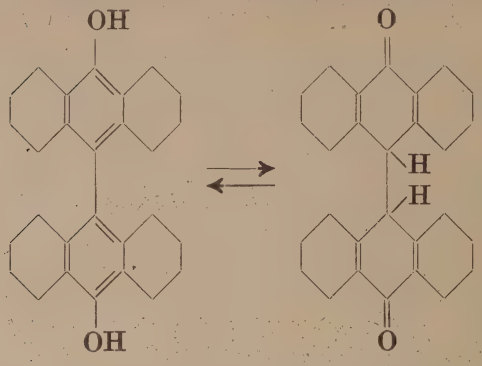

[1]) Graebe, B. **38**, 152 (1905); A. **349**, 201 (1906).

[2]) Höchst, D.R.P. 148792 (1903); Frdl. **7**, 186; 207668 (1908); Frdl. **9**, 699.

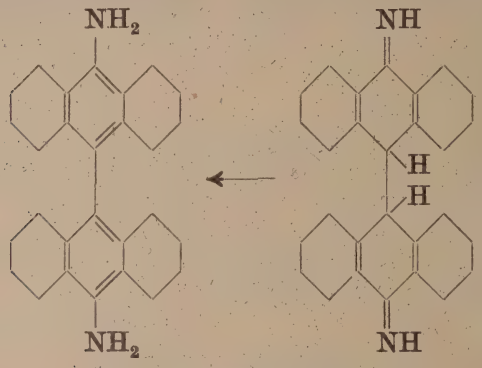
[3]) Höchst, D.R.P. 183332 (1906); Frdl. **8**, 271.

[4]) Bayer, D.R.P. 91149 (1895); 91150 (1896); 91152 (1896); 92591 (1896); 92223 (1896); 94396 (1896); Frdl. **4**, 315—322; 108578 (1899); Frdl. **5**, 252. — Höchst, D.R.P. 205149 (1907); 204411 (1907); 205096 (1907); 205551 (1908); Frdl. **9**, 724—728; 232127 (1909); Frdl. **10**, 588.

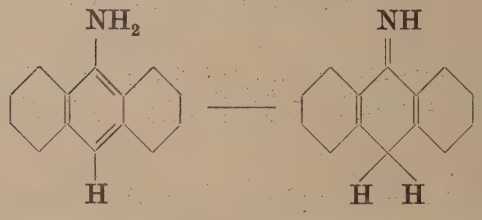
3. Dianthranol — Dihydro-dianthron



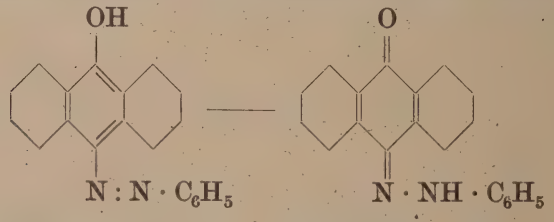

4. Diamino-dianthranyl — Dihydro-dianthron-diimid




5. Anthramin — Anthron-imid




6. Benzol-azo-anthranol — Anthrachinon-phenylhydrazon




7. Nitroso-anthranol — Anthrachinon-oxim

**8. Methyl-anthracen — Anthron-methid.**

1. Schon Liebermann war im Zweifel, ob man es beim „*Anthranol*" wirklich mit einem Phenol zu tun habe. Auch das später vervollständigte Beobachtungsmaterial über die Reaktionsweise dieses Körpers führte zu keiner eindeutigen Entscheidung. Für die Anthranolformel sprach die Löslichkeit in heißen Alkalien, die Acetylierbarkeit, die Fähigkeit, mit Diazóniumsalzen zu kuppeln[1]). Mit der Auffassung als Anthron waren aber folgende Tatsachen besser zu vereinbaren: das Unvermögen, mit Phenyl-isocyanat, dem Reagens auf Hydroxyle zu reagieren[2]), das Fehlen der Fluoreszenz, die Fähigkeit, mit Stoffen wie Aldehyden, Ketonen, Säurechloriden Kondensationsprodukte zu liefern[3]).

Erst K. H. Meyer[4]) brachte die völlige Aufklärung dieser Frage. Er konnte zeigen, daß Anthranol und Anthron typische Desmotrope sind, d. h.: Isomere, die im festen Zustande getrennt beständig sind, in Lösung aber allelotrope Gemische bilden, deren Gleichgewicht in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden liegt und sich verschieden rasch einstellt. Er wies ferner nach, daß man es in dem gewöhnlichen „Anthranol" Liebermanns in Wirklichkeit mit *Anthron* zu tun habe. Das wahre *Anthranol* erhielt K. H. Meyer, als er eine durch Kochen mit Alkali hergestellte Anthronlösung rasch unter 0° abkühlte und mit gekühlter verdünnter Schwefelsäure ansäuerte. Schon der Umstand, daß die dabei ausfallende Substanz stark fluoreszierende Lösungen gibt, mehr noch ihre glatte Alkali-Löslichkeit schon in der Kälte sprechen für ihre Enol-Struktur. Die Verbindung besitzt im Gegensatz zum Anthron gelbe Farbe, sie bildet gelbe, stark fluoreszierende Lösungen, die aber bald ihre Fluoreszenz verlieren und farblos werden, besonders, wenn man sie unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure kocht. Auch die trockene Substanz geht in Anthron über. Bei der Untersuchung der verschiedenen Lösungsmittel stellte sich heraus, daß nicht nur die Lage des Gleichgewichts, sondern auch die Isomerisationsgeschwindigkeit in jedem Lösungsmittel eine andere ist. Man kann die Solventien auf Grund ihrer isomerisierenden Kraft etwa in folgende Reihe einordnen: Aceton, Äther, Chloroform, Eisessig, Alkohol, Benzol, Benzin. In den beiden letzten ist die Geschwindigkeit der Isomerisation so gering, daß das Gleichgewicht durch kurzes Aufkochen nicht erreicht wird. Stets liegt das Gleichgewicht günstig für Anthron, am günstigsten für Anthranol scheint es noch in Eis-

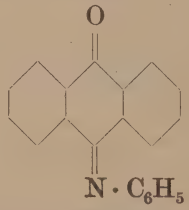
[1]) Kaufler und Suchannek, B. **40**, 518 (1907).
[2]) Kaufler und Suchannek, B. **40**, 518 (1907). — Friedländer, B. **42**, 1061 (1909).
[3]) Haller und Padova, C. r. **141**, 857 (1905). — Padova, C. r. **143**, 121 (1906); C. r. **149**, 217 (1909); C. r. **148**, 290 (1909).
[4]) K. H. Meyer, A. **379**, 37 (1911). — Vgl. Scholl, B. **46**, 1442 (1913).

essig zu liegen. Sehr rasch enolisiert Pyridin, in dem sich alle Anthrone mit der Farbe der Anthranole lösen[1]). Auch beim Schmelzen stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der durch rasches Abkühlen einigermaßen fixiert werden kann. Eine so abgekühlte Schmelze von Anthron ist dementsprechend partiell in Alkali löslich. Schmelzen von Anthranol gehen anderseits zum größten Teil in Anthron über.

Anthron und Anthranol zeigen große Unterschiede in ihrer Fähigkeit, mit Diazoniumsalzen zu kuppeln und in ihrem Verhalten gegen schwache Oxydationsmittel. So kuppelt nach K. H. Meyer nur das Anthranol mit Diazoniumsalzen, mit Nitroso-dimethylanilin reagiert Anthranol wenigstens bedeutend rascher als Anthron. Oxydationsmittel wie Jod, Brom, Ferrichlorid und Amylnitrit greifen Anthron in langsam enolisierenden Mitteln nicht an; Anthranol wird von diesen Stoffen rasch zu Dihydro-dianthron oxydiert. Das verschiedene Verhalten gegen Brom gab K. H. Meyer ein Mittel in die Hand, den jeweiligen Gehalt an Enol titrimetrisch festzustellen. Er titrierte 0,1 %ige alkoholische Lösungen (Alkohol gehört zu den langsam isomerisierenden Medien) mit Brom bis zum Verschwinden der Fluoreszenz, was bei starker Beleuchtung hinreichend scharf erkannt werden kann. Bei stark gefärbten Enolformen (Nitro-anthranol) kann bis zur Entfärbung titriert werden. K. H. Meyer[2]) hat diese Methode auf nukleare Anthronderivate angewandt, um den Einfluß der Substitution auf die Lage des Gleichgewichts zahlenmäßig festzustellen. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

| 0,1 %ige Lösungen bei Zimmertemperatur | % Enol |
|---|---|
| Anthron | 11 |
| 9-Nitro-anthron | 3 |
| 9-Phenyl-anthron | 30 |
| 9-Methoxy-anthron | ca. 40 (?) |
| 9-Anilido-anthron | ca. 80 |
| 9-Oxy-anthron | ca. 96 |
| 1-Oxy-anthron | 3—4 |
| 1,9-Dioxy-anthron | 10 |
| 1,4,9-Trioxy-anthron | 0 |

Die substituierten Anthranole wurden wie Anthranol selbst, nach der oben angegebenen Vorschrift gewonnen. Das Phenyl-anthranol ist durch noch größere Unbeständigkeit als das Anthranol ausgezeichnet; es geht beim Aufbewahren sehr rasch in das Keto-Isomere über. Amino-anthron und -anthranol konnten nicht in reinem Zustande gewonnen werden, ihre N-Arylderivate, z. B. *p*-Anilido-anthron sind jedoch beständiger. *p*-Anilido-anthranol läßt sich zum tiefroten Anthrachinon-anil:




[1]) K. H. Meyer und Sander, A. **396**, 140 (1913).

[2]) K. H. Meyer und Sander, A. **396**, 133 (1913). — K. H. Meyer und Sander, A. **420**, 113 (1920).

oxydieren; eine entsprechende Verbindung gibt auch β-Naphthylamino-anthranol.

Interessant ist die auch aus obiger Tabelle zu erkennende *Gesetzmäßigkeit im Einfluß von Hydroxylgruppen auf die Lage des Gleichgewichts.* Es zeigt sich, daß die Tendenz zur Ketisierung wächst mit dem Eintritt eines Hydroxyls (in α-Stellung) in den Seitenkern (Anthron 11%, α-Oxy-anthron 3% Enol). Das α-Oxy-oxanthron zeigt dementsprechend einen Wert (10%) zwischen dem des α-Oxy-anthrons (3%) und dem des Oxanthrons (96%). Die zwei Seitenkern-Hydroxyle des 1,4-Dioxy-oxanthrons (Liebermanns „Chinizarin-hydrür") steigern aber die Ketisierungstendenz trotz der einen *ms*-Hydroxylgruppe so sehr, daß hier selbst das sonst so beständige Anthrahydrochinon unbeständig ist.

**2.** Während bei dem eben betrachteten Paare von Tautomeren die Ketoform sich als die im Gleichgewicht bevorzugte erwies, liegen die Verhältnisse bei dem Paare: Oxanthron-Anthrahydrochinon gerade umgekehrt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit dieser beiden Tautomeren ist aber unter gewöhnlichen Umständen unendlich klein und wird erst durch Katalysatoren wie Salzsäure hinreichend groß. Das Gleichgewicht, welches sich so, unter dem Einfluß des Katalysators einstellt, liegt dann stets so stark zugunsten des Enols verschoben, daß eine weitgehende Ketisierung zwecks Darstellung des Oxanthrons nicht möglich ist. Wohl aber läßt sich die Ketoform, wenn auch langsam, durch alkoholische Salzsäure enolisieren. Kocht man Oxanthron in *Pyridin* mit Acetylchlorid, so entsteht Anthrahydrochinon-diacetat[1]).

**3.** Das Paar von Keto-Enol-Tautomeren aus der Dianthranylreihe betrachtet K. H. Meyer nicht mehr als *Desmotrope*, sondern als getrennte *Isomere*, weil sie nur durch energische chemische Eingriffe ineinander überzuführen sind und weil von einer Einstellung eines Gleichgewichtes, das von beiden Seiten erreicht werden kann, hier keine Rede mehr ist. Dianthranol wird durch längeres Kochen mit alkoholischer Salzsäure vollständig in Dihydro-dianthron übergeführt, dieses ebenso vollständig in Dianthranol durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Kochen mit *Pyridin* enolisiert das Keton gleichfalls; beim Zusatz von Säurechloriden können die Diacylderivate gefaßt werden[2]).

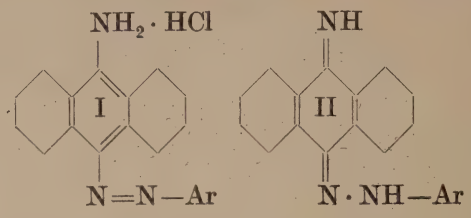
**4.** Die Tautomerie zwischen dem Diamino-dianthranyl und dem Dihydro-dianthranyl-diimin verkörpert den ersten Fall einer *Amin-Imin-Tautomerie*[3]). Das Diimin entsteht bei der Oxydation des 9-Anthramins mit Brom oder besser Amylnitrit. Es ist farblos, nicht fluoreszierend und wird beim Schmelzen, beim Kochen mit Eisessig oder wäßrigen Alkalien, quantitativ beim Kochen mit alkoholischem Kali in das isomere, stark fluoreszierende, gelbgefärbte Diamin verwandelt. Die Rückverwandlung des Diamins konnte nicht bewerkstelligt werden.

**5.** Im 9-Anthramin scheint eine Substanz mit zwei verschiedenen Reaktionsweisen vorzuliegen: in der *Aminform* kuppelt sie mit Diazoniumsalzen, wobei intensiv gefärbte Salze entstehen, die von Kaufler und Suchannek[4])

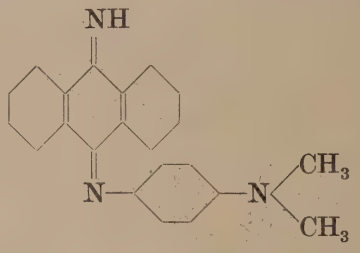
---

[1]) K. H. Meyer, A. **379**, 67 (1911).
[2]) Barnett, Soc. **123**, 380 (1923).
[3]) K. H. Meyer und Schlösser, B. **46**, 29 (1913).
[4]) Kaufler und Suchannek, B. **40**, 518 (1907).

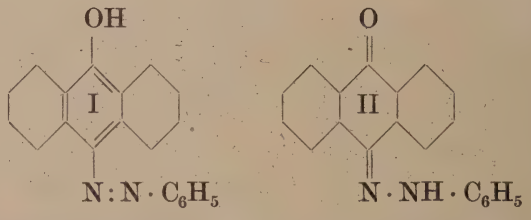
als Benzol-azo-9-anthraminsalze (I) angesehen werden, während sie die freie Base als Anthrachinon-imid-phenylhydrazon (II) auffassen:




In der *Imidform* kondensiert sich 9-Anthramin mit *p*-Nitroso-dimethylanilin zum *p*-Dimethylamino-anil des Anthrachinon-imids:




**6.** K. H. Meyer[1]) hat ferner noch untersucht, ob *Benzol-azo-anthranol* (I) und *Anthrachinon-phenylhydrazon* (II) Desmotrope sind und welche Formel einer schon bekannten Verbindung von der Zusammensetzung dieser beiden zukommt:

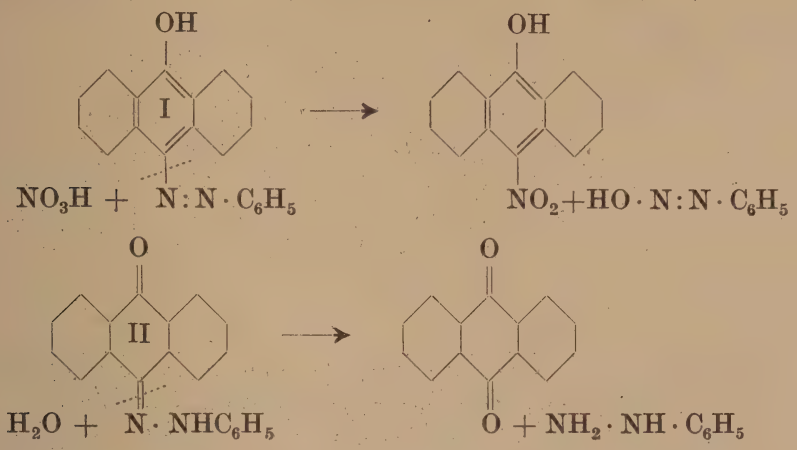



Diese Verbindung entsteht sowohl durch Kuppeln von Anthranol mit Diazoniumsalzen als auch aus Dibrom-anthron und Phenylhydrazin. Auf Grund der Beobachtungen, daß die Verbindung beim Benzoylieren ein dunkel gefärbtes, durch Brom leicht angreifbares, gegen Säuren beständiges Derivat liefert, Anthrachinon mit Benzoyl-phenylhydrazin dagegen eine gelbe, gegen Brom nicht sehr empfindliche, von Säuren leicht zu spaltende Verbindung gibt, schreibt K. H. Meyer der in Frage stehenden Verbindung die Formel I zu. Es gelang aber nicht, sie in das wahre Anthrachinon-phenylhydrazon umzulagern. Die Verbindungen werden deshalb am besten als Tautomere betrachtet, d. h. als eine einzige Verbindung mit zwei Formeln und dementsprechend Reaktionsweisen[2]).

Charrier[1]) führt für die Ketonstruktur der Verbindung ins Feld, daß ein Benzol-azo-anthranol bei der Spaltung mit Salpetersäure in Äther Nitroanthranol und Phenyldiazonium-nitrat liefern sollte, während Anthrachinon-phenylhydrazon Anthrachinon und Phenylhydrazin geben müßte, was die

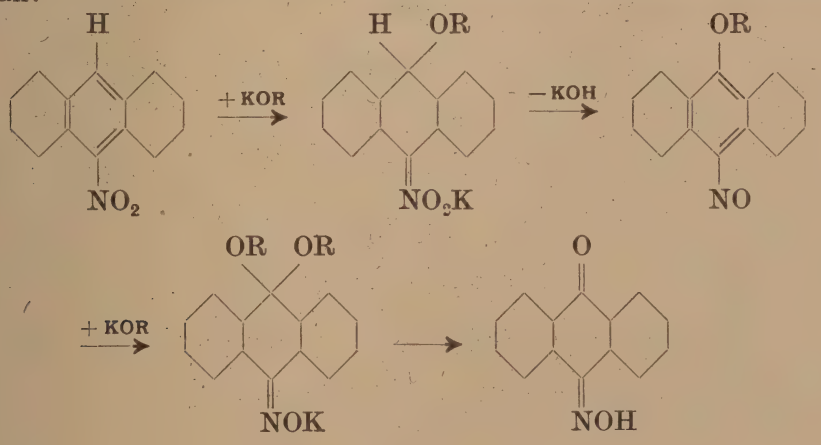
[1]) K. H. Meyer und Zahn, A. **396**, 152 (1913).
[2]) Vgl. auch Kaufler und Suchannek, B. **40**, 518 (1907).
[3]) Charrier, Gazz. **45**, 502 (1915); C. **1915**, II, 708.

Verbindung in der Tat bei vorsichtiger Spaltung tut. Das Phenylhydrazin kann freilich bei zu starker Einwirkung der Salpetersäure zu Diazoniumsalz oxydiert werden.



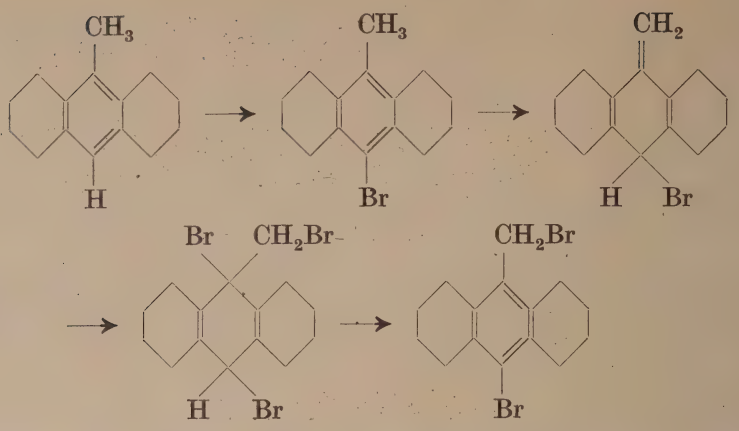

Anthrachinon-methyl-phenylhydrazon gibt bei dieser Behandlung Anthrachinon und Methyl-phenyl-hydrazin.

7. Es ist schließlich auch untersucht worden, ob ein Tautomerie- oder Desmotropieverhältnis zwischen *Nitroso-anthranol* und *Anthrachinon-oxim* besteht, es scheint aber nur das wahre Anthrachinon-oxim zu existieren[1]). Einen Nitroso-anthranol-äther nimmt Meisenheimer[2]) als Zwischenprodukt bei der Überführung von Nitro-anthracen in Anthrachinon-oxim an:




8. Für eine Tautomerie bei *ms*-Alkyl-anthracenen sind wenigstens beim 9-Methyl-anthracen, 9,10-Dimethyl-anthracen und 9-Methyl-10-methoxy-anthracen Anhaltspunkte vorhanden[3]). Diese Substanzen geben nämlich mit Brom sehr glatt *ω-Bromderivate*, deren direkte Bildung kaum einzusehen ist, aber durch Annahme einer Addition an Doppelbindungen sehr verständlich wird:

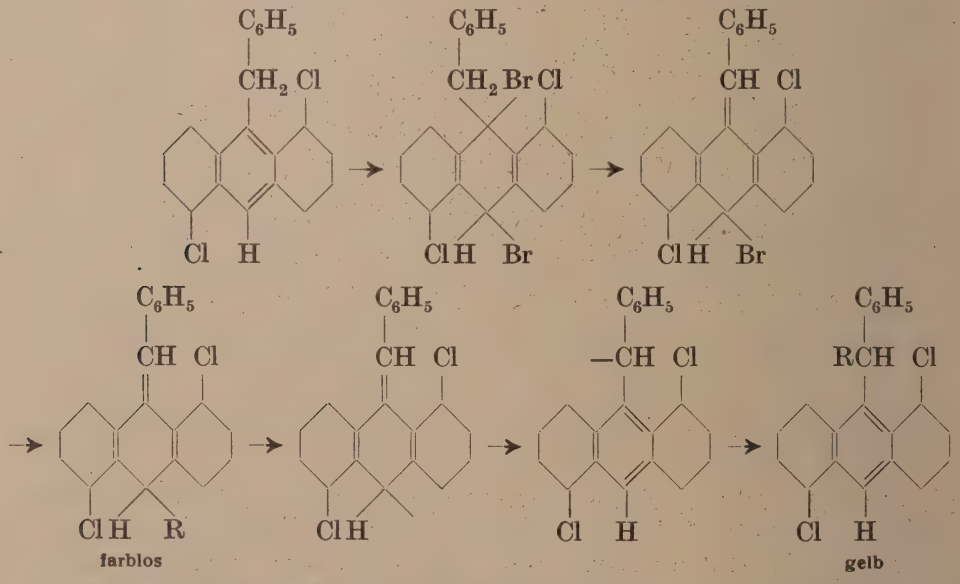
[1]) K. H. Meyer und Zahn, A. **396**, 152 (1913).
[2]) Meisenheimer, A. **323**, 205 (1902).
[3]) Barnett und Matthews, B. **59**, 1429 (1926).



Wohlgemerkt ist eine $\omega$-Bromierung nicht beim 9-Methyl-anthracen selbst, sondern erst beim 10-Brom-9-methyl-anthracen möglich.

1,5-Dichlor-9-benzyl-anthracen liefert nun über ein Dibromid hinweg ein Monobromderivat, das nur in einer Form existiert, aber beim Ersatz des Broms durch die Hydroxyl-, Methoxyl-, Acetoxygruppe usw. zwei Reihen von Derivaten, farblose und gelbe, liefert.

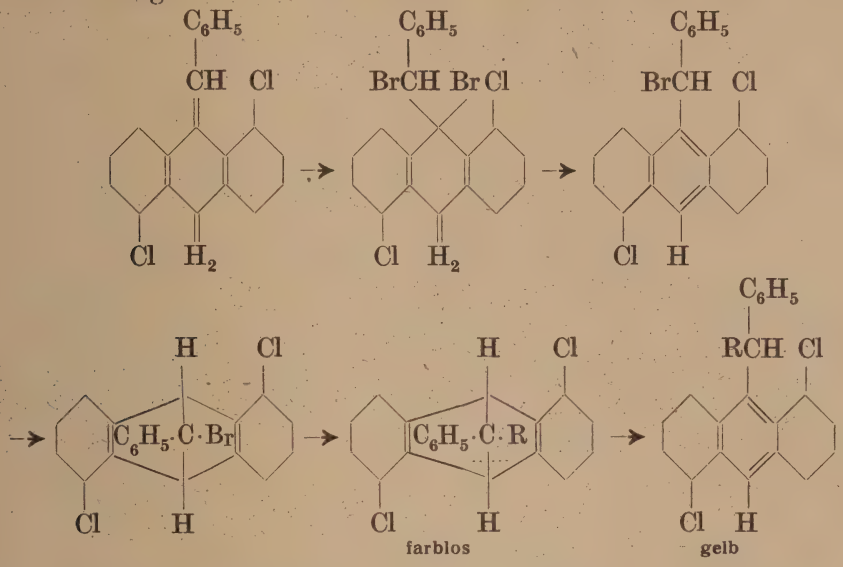
Cook[1]) glaubt an einen normalen Verlauf der Bromierung, analog wie beim 9-Methyl-anthracen und erteilt der Bromverbindung die Benzylidenform. Die farblosen Verbindungen sind nach ihm gleichfalls die Benzylidenformen, ihr leichter Übergang in die gelben Isomeren vollzieht sich durch Abspaltung des Radikals und Addition an neuer Stelle:




Anders und neuartig ist die Deutung, die Barnett und Matthews[2]) geben. Nach ihnen wird das 1,5-Dichlor-9-benzyl-anthracen bereits in der Benzylidenform bromiert, und die entstehende Monobromverbindung ist also

[1]) Cook, B. **60**, 2366 (1927).
[2]) Barnett, Cook und Matthews, B. **60**, 2353 (1927).

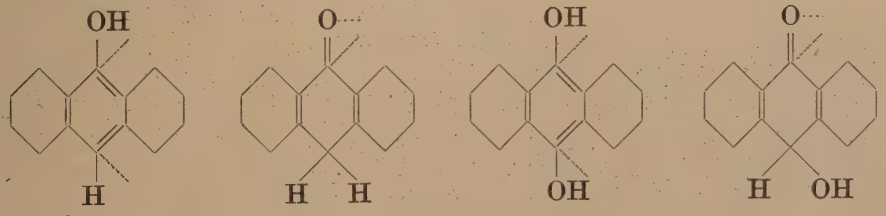
ein ω-Bromderivat. Dieses isomerisiert sich nun aber zu einer *endocyclischen* Verbindung und liefert in dieser Form die Reihe der farblosen Derivate. Bezüglich der Auffassung der gelben Formen sind sich Barnett, Matthews und Cook einig.



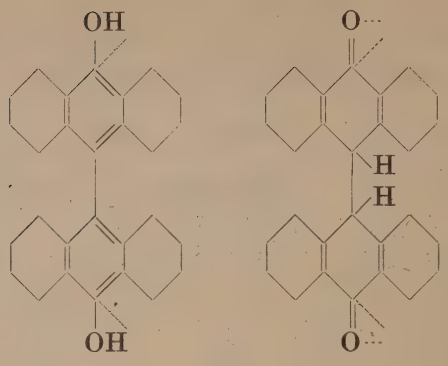

## VIII. Valenzchemische Betrachtungen über die Reaktionen der meso-Derivate.

Es seien hier noch einige allgemeine Eigenschaften der *ms*-Oxyderivate zusammenfassend dargestellt und durch theoretische Überlegungen dem Verständnis näher gebracht.

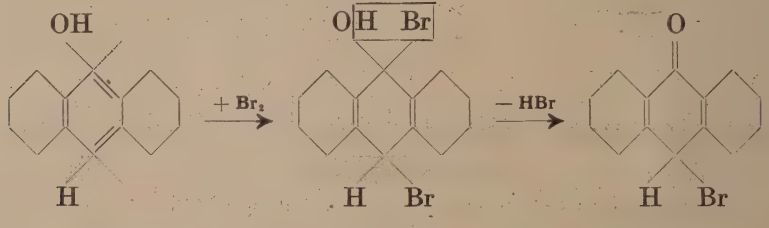
Zunächst sei auf einen allgemeinen Unterschied der *Enole* (Anthranol, Anthrahydrochinon) und der *Ketone* (Anthron, Oxanthron) aufmerksam gemacht[1]). Erstere haben mehr freie Valenzen als die isomeren Ketone, sie lagern deshalb leicht Jod, Brom, Sauerstoff usw. an, sind also leichter oxydierbar als die Ketone; letztere dagegen reagieren infolge ihrer freien Valenzen am Sauerstoff leichter mit Wasserstoff. So ist z. B. Anthrahydrochinon autoxydabel, Oxanthron nicht. Dieses wird dafür schon in der Kälte von Zink und Eisessig reduziert. In der Dianthranylreihe (vgl. S. 180) treffen wir ähnliche Verhältnisse an: Dianthranol wird leicht von allen üblichen Oxydationsmitteln zu Dianthron oxydiert, das isomere Dihydrodianthron aber erst nach vorhergehender Isomerisierung zu Dianthranol. Die Verteilung der freien Valenzen ergibt sich auf Grund der Thiele-Meisenheimerschen Vorstellungen wie folgt:



[1]) K. H. Meyer, A. **379**, 51 (1911).

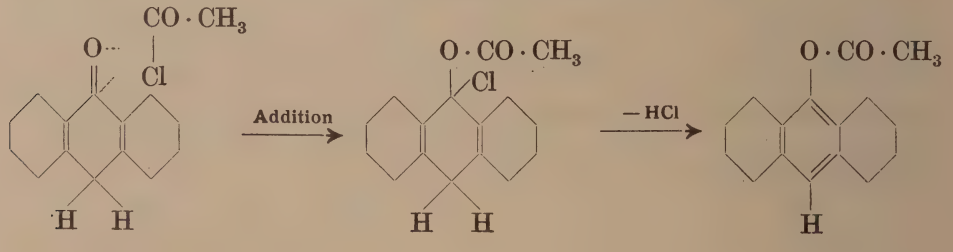



Diese Vorstellungen erklären auch in bester Weise den häufig zu beobachtenden Übergang von Enolderivaten in Ketoderivate bei chemischen Umsetzungen. Für die Tatsache, daß Alkylierungen der Enole in erster Linie am Kohlenstoff erfolgen, ist eine Deutung schon gegeben (vgl. S. 166). Dieselbe Erklärung bietet sich für die Entstehung von Brom-anthron aus Anthranol:




Ähnlich erklärt sich schließlich die Bildung von Dihydro-dianthron (nicht von Dianthranol) durch Oxydation von Anthranol.

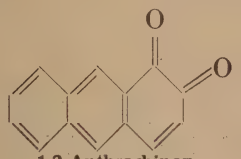
Umgekehrt wird häufig bei Umsetzungen der Übergang eines Ketoderivates in ein Enolderivat beobachtet. Hierunter fallen: die Reduktion des Anthrachinons zu Anthrahydrochinon, die des Oxanthrons zu Anthranol, die Acetylierung des Oxanthrons zu Anthrahydrochinon-diacetat, die des Anthrons zu Anthranol-acetat. Die letzte Acetylierung stellt sich im Lichte der Partialvalenzentheorie etwa so dar:



# C. Die Chinone des Anthracens und der Dianthryle.

## I. Allgemeines.

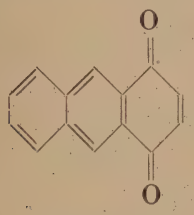
Es sind eine ganze Reihe von **Monochinonen** des Anthracens denkbar, nämlich: *2 homonukleare o-Chinone*,



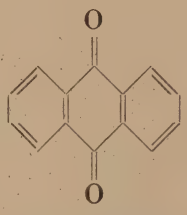
1,2-Anthrachinon

2,3-Anthrachinon

*2 homonukleare p-Chinone*,

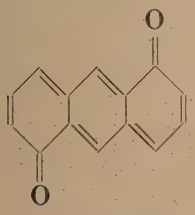


1,4-Anthrachinon

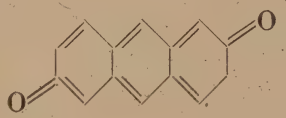


9,10-Anthrachinon

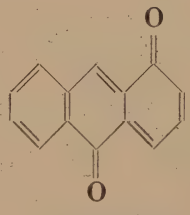
und mehrere *heteronukleare Chinone*, z. B.



1,5-Anthrachinon



2,6-Anthrachinon



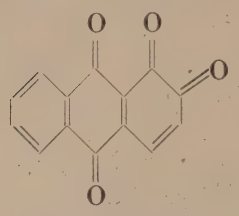
1,10-Anthrachinon

Von diesen Chinonen scheinen nur drei einigermaßen beständig oder überhaupt existenzfähig zu sein: 1,2-, 1,4- und 9,10-Anthrachinon; wenigstens haben 2,3-[1]), 2,6- und 1,5-Dioxy-anthracen keinen Hydrochinoncharakter; in dem Sinne, daß sie sich leichter zu Derivaten des 9,10-Anthrachinons oxydieren lassen als zu 2,3-, 2,6 -oder 1,5-Anthrachinon.

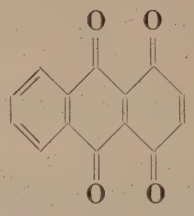
[1]) Lagodzinski, B. 28, 1533 (1895).

An **Polychinonen** des Anthracens kennt man, wenn auch nicht immer in Substanz

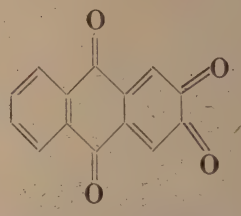
von *Anthradichinonen*:



1,2,9,10-Anthradichinon

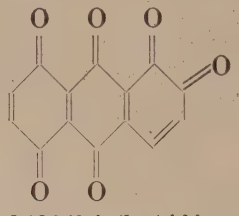


1,4,9,10-Anthradichinon

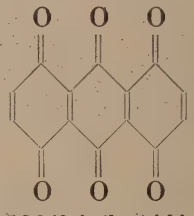


2,3,9,10-Anthradichinon

von *Anthratrichinonen*:



1,2,5,8,9,10-Anthratrichinon



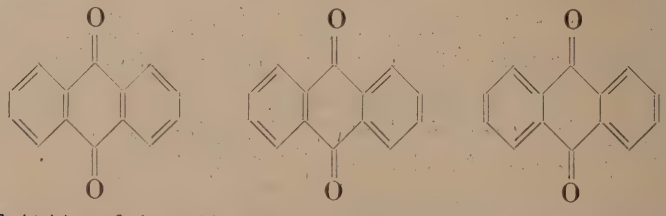
1,4,5,8,9,10-Anthratrichinon

Der eigentliche Chinoncharakter und damit die Beständigkeit und Oxydationskraft variiert bei den einzelnen Chinonen des Anthracens in denkbar größter Weise. Das Oxydationsvermögen eines Chinons ist, worauf Willstätter und Parnas aufmerksam machten, davon abhängig, ob vollständige chinoide Gruppierung vorliegt, wie im Benzochinon, oder ob eine oder gar zwei chinoide Äthylenbindungen[1]) gleichzeitig kondensierten Benzolringen angehören. So ist *Benzochinon* ein starkes, *Naphthochinon* ein schwaches, *9,10-Anthrachinon* gar kein Oxydationsmittel. Es wird so auch verständlich, daß sich 1,4-Anthrachinon dem Benzochinon in seinen Chinoneigenschaften viel mehr nähert als dem 9,10-Anthrachinon. Sehr hohe Beträge erreicht die Oxydationskraft der *Polychinone* des Anthracens, die meist nur in Lösung nachweisbar, nicht aber in Substanz zu fassen sind. Auch bei diesen sehr zersetzlichen Körpern läßt sich noch feststellen, daß die *o*-Chinone deutlich unbeständiger sind als die *p*-Chinone, ganz wie in der Benzolreihe; doch sind natürlich die Anthrapolychinone sämtlich labiler als die Benzochinone. Man kann folgende Reihe aufstellen, in der die Beständigkeit nach dem Ende zu abnimmt:

*p*-Benzochinon, *o*-Benzochinon, 1,4,9,10-Anthradichinon, 1,2,9,10-Anthradichinon, 1,4,5,8,9,10-Anthratrichinon, 1,2,5,8,9,10-Anthratrichinon.

---

[1]) Die Formeln

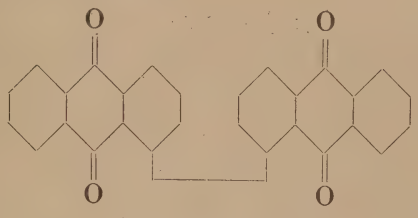


scheinen Willstätter übrigens identisch. Willstätter und Parnas, B. 40, 1406 (1907).

*Substituenten* sind von Einfluß auf das Oxydationsvermögen; im allgemeinen verstärken es negative Gruppen, während Alkyl- und Hydroxylgruppen es schwächen. Es kommt aber auch auf die Stellung der Substituenten an: $\beta$-ständige Methylgruppen üben geringen Einfluß auf die Reaktivität der Anthrachinoncarbonyle aus, während je eine Methylgruppe in Nachbarschaft zu den Carbonylen diese gegen alkalische Reduktionsmittel völlig indifferent macht. Der Einfluß eines Hydroxyls ist im Chinonkern geringer als in einem der anderen Kerne; gleichzeitiges Vorhandensein mehrerer Hydroxyle bedingt eine weitgehende Abschwächung der Oxydationskraft und damit eine Erhöhung der Beständigkeit.

Von den **Dianthrylen** leiten sich folgende *Monochinone* ab:

von dem unbekannten 1,1'Dianthryl:

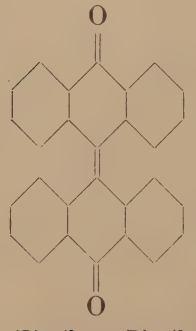


1,1'—Dianthrachinonyl

vom 2,2'-Dianthryl:

2,2'-Dianthrachinonyl

vom 9,9'-Dianthranyl:



Dianthron (Bianthron, Dianthrachinon)

## II. 9,10-Anthrachinon.

### 1. Gewinnung des Anthrachinons.

Für die Gewinnung des Anthrachinons kommt bis heute zunächst nur die Oxydation von Anthracen in Betracht, daneben die Phthalsäuresynthese (vgl. S. 237, 238). Die Verfahren einer rationellen technischen Anthracenoxydation hat man hauptsächlich nach drei Richtungen hin auszubauen versucht; es sind vorgeschlagen worden:

1. *rein chemische Oxydation* in festem, trockenem Zustande, z. B. mit Stickdioxyd, in Lösung oder Suspension, z. B. durch Chromsäure, Cerisalze, Ferrisalze, Stickoxyde, in geschmolzenem Zustande mit aktiviertem Salpeter;
2. *elektrolytische Oxydation* in Gegenwart von Sauerstoffüberträgern (oder vielmehr chemische Oxydation mit elektrolytisch sofort regenerierten Oxydationsmitteln);
3. *katalytische Oxydation* von dampfförmigem, gelöstem oder suspendiertem Anthracen durch Sauerstoff, Luft oder feuchte Kohlensäure.

Es scheint, daß die zahlreichen Versuche noch zu keinem Ergebnis von entscheidender Bedeutung geführt haben, so daß sich die seit alters geübte Chromsäureoxydation behauptet. Im folgenden sollen aber auch die technisch heute aussichtslosen Möglichkeiten Erwähnung finden.

Zu 1. Laurent[1]) und Anderson[2]), die zuerst Anthrachinon darstellten, haben als Oxydationsmittel *Salpetersäure* benutzt. Graebe und Liebermann[3]) verwendeten dieselbe Säure in Gegenwart von Eisessig bei 100°. Shukoff[4]) will die Oxydation schon bei gelinder Wärme durch Benzaldehydnitrat erreichen; auch ein Bisulfat-Nitratgemisch ist benutzt worden[5]). Irgendwelche Bedeutung konnten diese Verfahren nicht erlangen, weil daneben stets Nitroprodukte entstehen und aus einem solchen Gemisch reines Anthrachinon nur schwer zu gewinnen ist. Man gelangt aber doch zu reinstem Anthrachinon, wenn man Anthracen in Gegenwart von Lösungsmitteln, die gegen Salpetersäure inert sind, mit dieser Säure erst unterhalb 60°, dann zwecks Umsetzung des Zwischenproduktes zu Anthrachinon bei erhöhter Temperatur behandelt[6]). Quecksilbersalze beeinflussen hierbei die Oxydation besonders auch unreiner Anthracensorten in günstiger Weise: die Reaktion in *meso*-Stellung scheint beschleunigt und die Nitrierung der Seitenkerne auf ein Minimum herabgedrückt zu werden[7]). In der zweiten Phase läßt sich die Salpetersäure durch andere Oxydationsmittel ersetzen[8]).

Auch die Oxydation mit *Stickdioxyd* ist mehrfach versucht worden. Erwähnt sei zunächst die von Frankland und Farmer[9]) beobachtete Bildung von Anthrachinon aus Anthracen und flüssigem Stickdioxyd. In Gegenwart von Lösungsmitteln wie Eisessig, Nitrobenzol, *o*-Dichlorbenzol sollen reine, direkt technisch verwendbare Präparate entstehen[10]). Sehr gute Ausbeuten an Anthrachinon sollen auch ohne Lösungsmittel mit Stickdioxyd unter geeigneten Bedingungen erzielt werden. Unterhalb 100° entstehen Nitrokörper und verhältnismäßig wenig Anthrachinon, aber bei Temperaturen von am besten 200°, zweckmäßig in Gegenwart inerter Stoffe wie Bimsstein, über-

---

[1]) Laurent, A. ch. [2] **60**, 220 (1835); **72**, 422 (1839); A. **34**, 293 (1840).
[2]) Anderson, A. **122**, 301 (1862).
[3]) Graebe und Liebermann, A. Spl. **7**, 264 (1870). — R. E. Schmidt, J. pr. [2] **9**, 241 (1874).
[4]) Shukoff, D.R.P. 206695 (1907); Frdl. **9**, 1169.
[5]) Soc. d'Etudes d. Col. Solides, F. P. 550363 (1921); C. **1925**, I, 1245.
[6]) Griesh.-El., D.R.P. 283213 (1913); Frdl. **12**, 404.
[7]) Griesh.-El., D.R.P. 284083 (1914); Frdl. **12**, 405.
[8]) Griesh.-El., D.R.P. 284084 (1914); Frdl. **12**, 406.
[9]) Frankland und Farmer, Soc. **79**, 1363 (1901).
[10]) Bad., D.R.P. 268049 (1909); Frdl. **11**, 541. — Griesh.-El., D.R.P. 284179 (1914); Frdl. **12**, 407. — Leeds, Am. Soc. **2**, 424 (1880).

wiegt die Anthrachinonbildung [1]). Bis auf 100° und darunter läßt sich die Reaktionstemperatur erniedrigen, ohne daß Ausbeute und Reinheit leiden, wenn man dem Anthracen fein verteilte Metalle oder Oxyde, z. B. Zinkstaub oder Bleiglätte zusetzt. Diese Stoffe haben den Zweck, evtl. auftretende Salpetersäure zu binden, die sonst sehr schädlich wirkt. Setzt man weiterhin noch geringe Mengen Molybdänoxyd zu, so wird nicht nur die Reaktion beschleunigt, sondern auch Ausbeute und Reinheitsgrad erhöht, so daß schließlich in dieser Anordnung direkt ein Anthrachinon vom Reinheitsgrad 97,4 % in einer Ausbeute von 96—98 % erzielt wird [2]). Das entstehende Stickoxyd kann leicht regeneriert werden. Auch eine Mischung von Anthracen mit den Verbindungen, die aus Zinkoxyd oder Kupferoxyd und Stickoxyden entstehen, gibt, rasch auf 250—350° erhitzt, Anthrachinon und leicht regenerierbare niedere Oxyde des Stickstoffes [3]).

Sozusagen katalytisch arbeitet ein in einer Reihe von Patentschriften [4]) vorgeschlagenes Verfahren, nach dem in Eisessig oder Gemischen von Eisessig mit Nitrobenzol, Dichlorbenzol u. dgl. oder anderen organischen Säuren, unter Zusatz geringer (weit unterhalb der berechneten) Mengen Stickoxyde, am einfachsten in Form von *Nitriten*, durch unter Druck eingeleiteten Sauerstoff bei 80—90° oxydiert wird. Aus den Nitriten bilden sich Acetate, welche etwa entstehende Salpetersäure unschädlich machen. Will man deren Bildung ganz vermeiden, so arbeitet man in Gegenwart wasserentziehender Mittel wie Acetanhydrid. Auch Verwendung minderwertigen Anthracens soll den Reinheitsgrad des Anthrachinons nicht sehr beeinträchtigen. Carbazol z. B. bildet eine lösliche Nitrosoverbindung.

Auch *Halogene* sind zur Oxydation benutzt worden. Man kann in siedender alkoholischer Lösung mit Chlor oder Brom direkt Anthrachinon erhalten [5]), man kann aber auch in Chloroform unter Kühlung Anthrachinonchlorid herstellen und dieses mit Wasser hydrolysieren [6]).

Für die Oxydation in wäßriger (saurer) Lösung stehen mancherlei Stoffe zur Verfügung. Bei der einen Gruppe sind die *Kationen* die wirksamen Bestandteile, so bei *Cerisulfat* in schwefelsaurer Lösung [7]), *Manganisalzen*, besonders Ammonium-mangan-alaun [8]), *Ferrisalzen* in saurer Lösung und erhöhter Temperatur (unter Druck [9])); bei der anderen Gruppe führen die *Anionen* die Oxydation herbei, wie es der Fall ist bei *Chromsäure* in Eisessig [10]), Natriumbichromat und überschüssiger Schwefelsäure (Chromschwefelsäure [11])), Ferri-, Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Chromchloraten [12]) und den durch Osmiumtetroxyd *aktivierten Alkalichloraten* [13]). Im letzteren Falle setzt man zur Be-

[1]) Chem. Fabr. Grünau, D.R.P. 234289 (1908); Frdl. 10, 574; D.R.P. 254710 (1910); Frdl. 11, 540. [2]) Höchst, D.R.P. 256623 (1911); Frdl. 11, 540.

[3]) Chem. Fabr. Grünau, D.R.P. 215335 (1908); Frdl. 9, 668.

[4]) Chem. Fabr. Worms, D.R.P. 406245 (1918); 406777 (1919); 350494 (1919); 406778 (1920); Frdl. 14, 839—842.

[5]) Graebe und Liebermann, A. Spl. 7, 285 (1870). — Claus, B. 10, 926 (1877).

[6]) Höchst, D.R.P. 283106 (1912); Frdl. 12, 399.

[7]) Höchst, D.R.P. 158609 (1902); Frdl. 7, 774.

[8]) Lang, D.R.P. 189178 (1902); Frdl. 8, 1357. [9]) E. P. 8431 (1887).

[10]) Fritzsche, J. pr. [1] 106, 287 (1869); J. 1868, 406. — Graebe und Liebermann, A. Spl. 7, 285 (1870).

[11]) Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie I, 197 (1914).

[12]) Höchst, D.R.P. 273318 (1912); Frdl. 12, 407; 273319 (1913); Frdl. 12, 408.

[13]) K. A. Hofmann, B. 45, 3333 (1912). — Vgl. Hofmann u. Ritter, B. 47, 2238 (1914).

förderung der Auflösung zweckmäßig etwas Eisessig zu. Auch mit Chloraten, die durch Ameisensäure, am besten schwach verdünnter, aktiviert sind, wurde Anthrachinonbildung beobachtet[1]). Eine merkwürdige Aktivierung erfahren Alkalichlorate und -nitrate durch Magnesiumsalze; sie vermögen dann beim Schmelzen Anthracen unter geeigneten Bedingungen mit einer Ausbeute von 91,5 % an reinstem Anthrachinon zu oxydieren[2]).

Die Verwendung von Chromsäure in siedendem Eisessig empfiehlt sich besonders für die Darstellung kleiner Mengen im Laboratorium; die Oxydation mit verdünnter Chromschwefelsäure bei 75—95° ist das Verfahren der Technik[3]). Die verbrauchte Chromlauge kann elektrolytisch regeneriert oder auf Chromoxyd verarbeitet werden. Wichtig ist ein möglichst feiner Verteilungszustand des Anthracens bei der Oxydation; um diesen herbeizuführen, wird das Anthracen mit Wasserdampf sublimiert und mit kaltem Wasser niedergeschlagen.

Zu 2. Otto[4]) und Darmstädter[5]) verwenden *Chromate* im Elektrolyten, erzielen damit aber nur ungünstige Stromausbeuten[6]). Nimmt man statt dessen *Mangansalze*, so muß mit Diaphragma gearbeitet werden[7]). Recht brauchbar erscheint die elektrolytische Oxydation in Gegenwart von *Cerisalzen*, die ihren Sauerstoff augenblicklich auf Anthracen übertragen. Man braucht wegen ihrer großen Oxydationskraft nur geringe Mengen[8]). Das gleiche gilt von *Vanadinsäure* als Katalysator bei der Elektrolyse[9]).

Es sollen sich übrigens bei der Elektrolyse unter Verwendung von Bleiplatten mit einem schwachen Kupfergehalt an Stelle der reinen, oft unregelmäßig wirkenden Bleiplatten gute Erfolge erzielen lassen[10]).

Zu 3. Über die sicher aussichtsreiche Oxydation von Anthracen durch Luftsauerstoff an Kontaktmassen liegen nur wenige Patente vor. Mehrere Patente[11]) beschreiben die Oxydation von Anthracendampf, gemischt mit Luft (und Wasserdampf), am *Vanadinsäurekontakt* bei 300—500°, wobei aber meist zu geringe Ausbeuten erzielt werden. Nach einem Patentanspruch der B. A. S. F.[12]) können aber 2 %ige Anthracendampf-Luftgemische bei 400 bis 430°) an *borsäurehaltigen Kontaktmassen* zu 40° bis 50 % oxydiert werden. Selbst ein großer Überschuß an feuchter Kohlensäure vermag bei 450—500° am Vanadinsäure-Kontakt zu oxydieren; gewöhnlich soll dabei reines Anthrachinon ohne beigemengtes Anthracen entstehen[13]). Auch fein verteiltes *Silber*

[1]) K. A. Hofmann und Schumpelt, B. **48**, 821 (1915).

[2]) K. A. Hofmann, Quoos und Schneider, B. **47**, 1991 (1914). — K. A. Hofmann, D.R.P. 277733 (1913); Frdl. **12**, 919.

[3]) Ullmann, Enzykopädie der techn. Chemie I, 197 (1914).

[4]) Otto, Fr. P. 279194.

[5]) Darmstädter, D.R.P. 109012 (1897); Frdl. **5**, 664. — Thatcher, A. P. 1397562 (1920); C. **1923**, II, 747. [6]) Le Blanc, Z. El. **1900**, 292.

[7]) Boehringer & Söhne, D.R.P. 117129 (1899); Frdl. **6**, 110.

[8]) Höchst, D.R.P. 152063 (1902); Frdl. **7**, 105. — Benrath und Ruland, Z. a. Ch. **114**, 267 (1920). [9]) Höchst D.R.P. 172654 (1903); Frdl. **8**, 113.

[10]) Bayer, D.R.P. 252759 (1911); Frdl. **11**, 538.

[11]) Walter, D.R.P. 168291 (1904); Frdl. **8**, 29. — Wohl, D.R.P. 347610 (1916); 349089 (1916); Frdl. **14**, 836—838. — The Barrett Comp., E. P. 134522 (1918). — Downs, A. P. 1374721 (1919); C. **1922**, II, 1055. — The Selden Comp., Schwz. P. 88190 (1917), 90866 (1920); C. **1922**, II, 574. — Vgl. Senseman und Nelson, Ind. and Engin. Chem. **15**, 521 (1923).

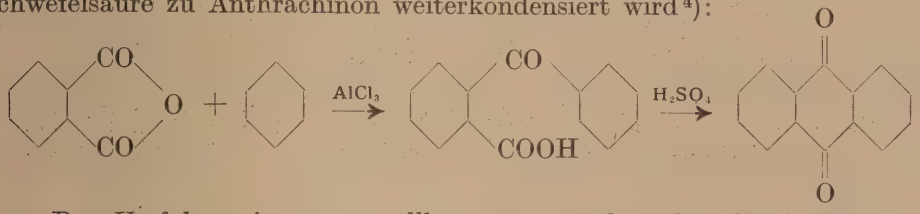
[12]) Bad. D.R.P. 397212 (1921); Frdl. **14**, 184.

[13]) Bad., D.R.P. 408184 (1920); Frdl. **14**, 185.

(auf Asbest) vermag bei hohen Temperaturen die Oxydation des Anthracens zu katalysieren[1]).

Sogar in Gegenwart von Lösungs- oder Suspensionsmitteln wie Eisessig, Ammoniak, Pyridin soll Sauerstoff oder Luft, unter Druck bei erhöhter Temperatur eingeleitet, im Verein mit Katalysatoren, die aus Cu-, Ni-, Co-, Fe- oder Pb-Verbindungen bestehen, Anthracen oxydieren können[2]). Unter hohem Druck und in Gegenwart wäßrig-alkalischer Lösungen liefert Anthracen bei 260° reichlich Anthrachinon, daneben aber auch Abbauprodukte wie Phthalsäure und Naphthalin-2,3-dicarbonsäure[3]).

Unter gewissen wirtschaftlichen Umständen, in Amerika heute schon in größerem Umfange, kann Anthrachinon im großen auch aus Phthalsäure und Benzol synthetisiert werden, indem Phthalanhydrid und Benzol durch Aluminiumchlorid zur Benzoyl-*o*-benzoesäure kondensiert und diese durch Schwefelsäure zu Anthrachinon weiterkondensiert wird[4]):




Das Verfahren ist so vervollkommnet worden, daß die Ausbeuten in beiden Phasen praktisch quantitativ sind[5]).

Phthalsäure wird aus Naphthalin durch Oxydation gewonnen, teils mit Chromsäure, teils mit Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilbersalzen[6]), teils mit Luftsauerstoff am Vanadin- oder Molybdänkontakt[7]).

[1]) Moureu und Mignonac, Bl. [4] **29**, 88 (1921).

[2]) Wohl, D.R.P. 388382 (1917); Frdl. **14**, 839; Z. ang. **1922**, 59. — Höchst, D.R.P. 292681 (1914); Frdl. **13**, 384.

[3]) Schrader, Ges. Abhandlungen z. Kenntnis der Kohle, **4**, 310; C. **1921**, I, 537.

[4]) Die technische Synthese von Anthrachinon aus Benzol und Phthalsäureanhydrid breitet sich mehr und mehr aus. Amerika erzeugt sein Anthrachinon wohl fast ausschließlich auf synthetischem Wege, Frankreich ebenfalls, und in Deutschland (auch in Rußland) ist man auf dem besten Wege dazu. Ursache ist die außerordentliche Verbilligung des Phthalsäureanhydrids infolge seiner Herstellung durch katalytische Oxydation von Naphthalin mit Luftsauerstoff sowie die große Reinheit des synthetischen Anthrachinons. Immerhin erscheint es fraglich, ob das synthetische Erzeugnis imstande sein wird, das aus Anthracen durch Oxydation gewinnbare auf die Dauer gänzlich zu verdrängen. Das reine Anthracen — und heutzutage sind mehrere sehr vorteilhafte Reinigungsmethoden für die Rohanthracene bekannt geworden — läßt sich spielend leicht zu Anthrachinon oxydieren, sei es durch Chromsäure, sei es durch Stickoxyd oder auch durch Luftsauerstoff auf katalytischem Wege. Abgesehen davon bleibt es fraglich, ob die zur Verfügung stehenden Naphthalinmengen, für die es massenhaft anderweitige Verwendungsmöglichkeiten (Tetralin, Dekalin usw.) gibt, groß genug sein würden, den stets wachsenden Anthrachinonbedarf zu decken. Das Steinkohlenteeranthracen verdient daher nach wie vor die größte Beachtung. Man wird schließlich wohl auch lernen, nicht nur das das Rohanthracen stets begleitende Carbazol, sondern auch das bei der Anreicherung von Anthracen abfallende Phenanthren zweckmäßig und vorteilhaft zu verwenden, so daß das reine Anthracen sozusagen als ein Nebenprodukt abfallen wird. Jedenfalls kann man auf den Kampf des synthetischen Produktes mit dem Anthracen-Anthrachinon gespannt sein. Vgl. Bishop und Sachs, Ind. Eng. Chem. **1926**, S. 1331. M. Iljinsky.

[5]) Heller und Schultze, Z. ang. Ch. **19**, 669 (1906); B. **41**, 3627 (1908).

[6]) Bad., D.R.P. 91202 (1896); Frdl. **4**, 164.

[7]) Wohl, D.R.P. 379822 (1916); Frdl. **14**, 450. — Gibbs, A.P. 1285117 (1917).

## 2. Reinigung des Anthrachinons.

Viele Verfahren der Anthracen-Oxydation scheinen ein recht reines Anthrachinon zu liefern, vorausgesetzt, daß ein leidlich reines Anthracen zur Verwendung gelangte, was aber nicht immer der Fall ist.

Die meisten Verunreinigungen können durch Behandeln mit *Schwefelsäure* bei ca. 130° entfernt werden, wobei Anthrachinon völlig unangegriffen bleibt, die Verunreinigungen aber teils sulfiert, teils in Salze übergeführt werden[1]). Beim Verdünnen mit Wasser fällt nur Anthrachinon aus. Im Interesse der guten Filtrierbarkeit des Anthrachinons fällt man mit siedendem Wasser und nicht zu rasch.

Nicht so gut ist es, das rohe Anthrachinon direkt zu *sublimieren*, es sei denn, daß man in besonderen Apparaten fraktioniert sublimiert[2]). Zu beachten ist, daß sich Anthrachinon oberhalb 450° zersetzt[3]). Durch Umkrystallisieren kann man dagegen die Schwefelsäurereinigung umgehen. Als *Lösungsmittel* können benutzt werden: Solventnaphtha, Pyridinbasen, Aceton, Chlorbenzol, *o*-Dichlorbenzol[4]), Kresol[5]), Nitrobenzol oder Anilin und ihre Homologen[6]). Technisch läßt sich Anthrachinon sehr vorteilhaft aus sogenannten Kresylsäuren (Rohkresolen) umkrystallisieren[7]).

Man kann viele Begleiter des Rohanthrachinons auch mit Erfolg herauswaschen, ohne das Anthrachinon umzukrystallisieren; als geeignete *Extraktionsmittel* erwiesen sich: aromatische und aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe, besonders Chlorbenzol (bei 20—60°)[8]), sowie flüssiges Schwefeldioxyd[9]).

Auf einem ganz anderen Prinzip beruht die chemische *Reinigung über Anthrahydrochinon*. Man reduziert mit Zinkstaub oder Eisen und Alkalilauge, filtriert die Küpe rasch vom Ungelösten ab und fällt durch Einblasen von Luft. Das Anthrachinon ist dann frei von anderen Chinonen, Chromverbindungen, Phenolen, Säuren und alkaliunlöslichen Stickstoffverbindungen[10]).

Will man speziell *Dihydro-dianthron* beseitigen, das oft übersehen wird, weil es bei den üblichen Reinigungsprozessen das Anthrachinon begleitet und auch bei der Analyse als Anthrachinon mitbestimmt wird, so erhitzt man Anthrachinon in inerten Lösungsmitteln mit alkalischen Mitteln auf hohe Temperatur. Dihydrodianthron wird dabei *enolisiert* und in ein unlösliches Salz verwandelt, während Anthrachinon in Lösung bleibt[11]).

---

[1]) Vgl. auch die Höchster Anthracenprobe auf S. 48.
[2]) Selden Co., E. P. 173723/4, 173789 (1920); C. **1922**, II, 736.
[3]) Lewis und Shaffer, Ind. and Engin. Chem. **16**, 717 (1924).
[4]) Nation. Aniline a. Chem. Co., A. P. 1429514 (1920); C. **1924**, II, 2824.
[5]) Dawson, E. P. 174784 (1920); C. **1923**, II, 747.
[6]) Sadler & Co., D.R.P. 137495 (1901); Frdl. **7**, 161.
[7]) M. Iljinsky (Priv.-Mitt.).
[8]) Nation. Aniline a. Chem. Co., A. P. 1420198 (1920); C. **1923**, IV, 923
[9]) Bayer, D.R.P. 68474 (1892); Frdl. **3**, 194.
[10]) Lewis und Gibbs, A. P. 1293610 (1918). — Nation. Aniline a. Chem. Comp., A. P. 1583297 (1921); C. **1926**, II, 1196.
[11]) Kinzlberger & Co., D.R.P. 340592 (1918); Frdl. **13**, 383.

## 3. Physikalische Eigenschaften.

9,10-Anthrachinon bildet blaßgelbe rhombische Nadeln vom Schmelzpunkt 280°[1]) [273°[2]), 275°[3])] [286° korr.[4]).] Technische Produkte schmelzen um 275°. Der Siedepunkt liegt bei 379—381° (korr.[5])). Obwohl formell ein *p*-Chinon, zeigt es doch mehr die Eigenschaften eines Diketons als eines wahren *p*-Chinons. So kann es zwar leicht sublimiert werden, ist aber doch nicht so flüchtig wie das isomere 1,4-Anthrachinon, das sich viel mehr den *p*-Chinonen nähert. Als ein Derivat des 9,10-Dihydroanthracens zeigt Anthrachinon in festem Zustande und in organischer Lösung keinerlei Fluoreszenz. Auch seine gelbe Farbe tritt nur an größeren Krystallen in Erscheinung, während feinst verteiltes, z. B. aus konz. schwefelsaurer Lösung durch Eingießen in Wasser gefälltes Anthrachinon so gut wie farblos ist.

Dichte[6]): 1,419—1,438. Löslichkeitsverhältnisse[7]).

Es lösen sich in 100 g folgender Lösungsmittel:

| | 10° | 15° | 18° | 20° | 25° | 30° | 40° | 50° | 60° | 70° | 80° | 100° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Alkohol ... | — | — | 0,05 | — | 0,437 | — | — | — | — | — | 2,249 | — |
| Äther ..... | — | — | — | — | 0,104 | — | — | — | — | — | — | — |
| Chloroform . | 0,457 | — | — | 0,605 | — | 0,780 | 0,994 | 1,256 | 1,577 | — | — | — |
| Benzol .... | 0,173 | — | — | 0,256 | — | 0,350 | 0,495 | 0,700 | 0,974 | 1,355 | 1,775 | — |
| Toluol ..... | — | 0,19 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 2,56 |

Absorptionsspektrum[8]). Molekulare Verbrennungswärmen[9]). Molekulare magnetische Empfindlichkeit[10]). Kryoskopische Konstante[11]): 148.

Anthrachinon wirkt übrigens als Vulkanisationsbeschleuniger[12]).

## 4. Chemisches Verhalten.

### a) Additionsverbindungen.

Infolge seines gesättigteren Charakters bildet Anthrachinon nicht mit der Leichtigkeit Additionsverbindungen wie Anthracen und polymerisiert sich dementsprechend auch nicht beim Belichten. Eine Verbindungen $C_{14}H_8O_2 + 2\,AlBr_3$ bildet sich aus den Komponenten in siedendem Schwefelkohlenstoff als ziegelrotes Pulver[13]). Mit $SbCl_5$ bildet Anthrachinon in Chloroform eine rote Verbindung $C_{14}H_8O_2 + 2\,SbCl_5$[14]). Mit Perchlorsäure verbindet es sich ebensowenig wie Alizarin[15]).

---

[1]) Philippi, M. **33**, 373 (1912).
[2]) Graebe und Liebermann, A. Spl. **7**, 286 (1870).
[3]) Kekulé und Franchimont, B. **5**, 908 (1872).
[4]) Kempf, J. pr. [2] **78**, 257 (1908). — Philippi, M. **33**, 373 (1912).
[5]) Recklinghausen, B. **26**, 1515 (1893). [6]) Schröder, B. **13**, 1071 (1880).
[7]) Graebe und Liebermann, A. Spl. **7**, 286 (1870). — v. Bechi, B. **12**, 1978 (1879). — Hildebrand, Am. Soc. **39**, 2297 (1917). — Hildebrand, Ellefson und Beebe, Am. Soc. **39**, 2301 (1907). — Tyrer, Soc. **97**, 1778 (1910). — Hardman und Partington, Soc. **99**, 1774 (1911). [8]) Baly und Stewart, Soc. **89**, 511 (1906).
[9]) Valeur, Bl. [3] **19**, 514 (1898); A. ch. [7] **21**, 562 (1900).
[10]) Pascal, Bl. [4] **9**, 6 (1911).
[11]) Beckmann und Hanslian, Z. a. Ch. **80**, 221 (1913).
[12]) Ditmar, Gummi-Zeitung **29**, 425 (1916); C. **1916**, II, 528.
[13]) Kohler, Am. **27**, 253 (1902).
[14]) K. H. Meyer, B. **41**, 2573 (1908). — Hilpert und Wolf, B. **46**, 2215 (1913).
[15]) K. A. Hofmann, Metzler und Lecher, B. **43**, 181 (1910).

### b) Spaltung des Mittelkernes.

Anthrachinon ist eine sehr stabile Verbindung und kann nur schwer gespalten werden. Es verträgt langes Kochen mit überschüssiger Chromsäure in Eisessig und dürfte außer bei vollständiger Verbrennung kaum durch direkte Oxydation zu spalten sein. Nur wenn eine Lockerung des Gefüges durch Vorhandensein weiterer Chinongruppierungen stattgefunden hat, scheint ein Abbau durch Oxydation verhältnismäßig leicht möglich zu sein. Als Spaltprodukt tritt dann Phthalsäure auf[1]) (vgl. S. 227).

Die *Kalischmelze* liefert Benzoesäure[2]); man muß aber die Schmelze längere Zeit auf ziemlich hoher Temperatur halten, um gute Ergebnisse zu erzielen. Gelegentlich ist die Kalischmelze zur Konstitutionsbestimmung von Antrachinonderivaten benutzt worden[3]).

### c) Reaktionen unter Angriff der Carbonylgruppen.

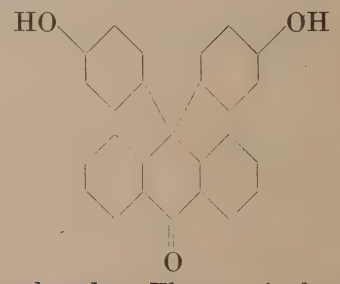
*Kondensationen.*

Anthrachinon ist kein wahres Chinon, sondern ein Diketon, reagiert aber teils nur äußerst träge, teils gar nicht mit den üblichen Ketonreagentien und unterscheidet sich in dieser Hinsicht völlig von dem isomeren Phenanthrenchinon. Während dieses leicht mit Hydroxylamin reagiert, tritt Anthrachinon erst oberhalb 180° mit salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Alkohol in Reaktion, und es gelingt auf keine Weise, ein Dioxim zu erhalten[4]).

Ein Phenylhydrazon ist auf direktem Wege anscheinend überhaupt nicht zu bekommen. Mit *aromatischen Aminen* kondensiert sich Anthrachinon jedoch in Gegenwart von Borsäure, und es hat den Anschein, daß die Carbonylgruppen an der Kondensation beteiligt sind. Die Produkte wären dann als Anile des Anthrachinons aufzufassen[5]).

Bei 300° soll sich Anthrachinon angeblich auch mit einer Molekel Harnstoff kondensieren lassen[6]).

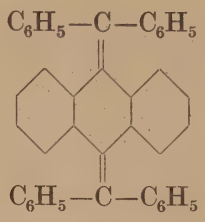
Beim Erhitzen des Anthrachinons mit *Phenol* und Zinntetrachlorid entsteht 9,9-Bis-(*p*-oxyphenyl)-anthron:




mit *Resorcin* ein wohl analog dem Fluorescein konstituierter Körper[7]).

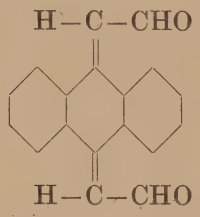
[1]) Dimroth und Schultze, A. **411**, 345 (1916).
[2]) Graebe und Liebermann, A. **160**, 129 (1871).
[3]) Lavaux, C. r. **143**, 687 (1906).
[4]) Goldschmidt, B. **16**, 2179 (1883). — Schunck und Marchlewski, B. **27**, 2125 (1894). [5]) Bayer, D.R.P. 147277 (1902); 148079 (1902); Frdl. **7**, 163—164.
[6]) Grimaldi, Gazz. **25**. [1] 79 (1895).
[7]) Scharwin und Kuneszoff, B. **37**, 2020 (1904). — Scharwin, Naumoff und Sandurin, B. **37**, 3616 (1904). — Scharwin, Ж. **43**, 562 (1911). — Deichler, D.R.P. 108836 (1897); Frdl. **5**, 313.

Mit *Diphenylketen* kondensiert sich Anthrachinon nach Staudinger[1]) zu einem ganz geringen Prozentsatz unter Bildung von Anthrachinon-bis-diphenylmethid:



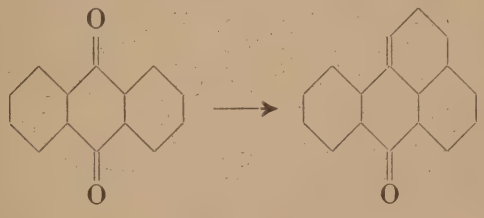
einer merkwürdigerweise farblosen Verbindung (vgl. S. 64).

Mit *Aldehydammoniak* läßt sich Anthrachinon in der Hitze gleichfalls kondensieren; das entstehende Produkt ist nach Chandra Ghosh[2]) folgendermaßen aufzufassen:



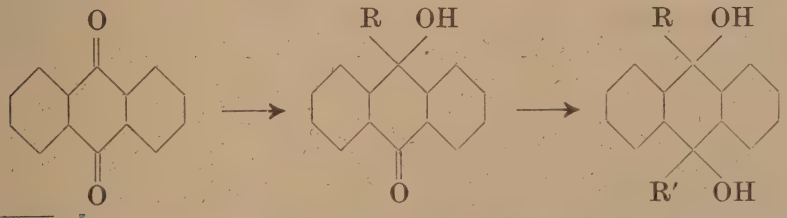
Dieser Dialdehyd gibt ein Bis-phenylhydrazon.

Mit *Glycerin* und Schwefelsäure erhitzt, liefert Anthrachinon das wichtige Benzanthron unter Kondensation in 1- und 9-Stellung:



*Einwirkung Grignardscher Verbindungen.*

Wenn man 1 Mol eines Alkyl- oder Aryl-magnesium-halogenids auf Anthrachinon wirken läßt, so entstehen 9-Alkyl-(Aryl-)9-oxy-anthrone-(10), die durch Einwirkung eines zweiten Mols der Grignard-Verbindung in 9,10-Dialkyl-(Diaryl-)-9,10-dioxy-anthracen übergehen[3]):

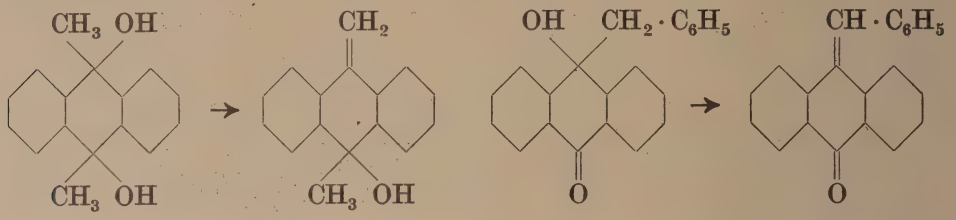


[1]) Staudinger, B. **41**, 1362 (1908). — Vgl. Staudinger und Bereza, A. **380**, 257 (1911). — Staudinger und Kon, A. **384**, 61, 134 (1911).

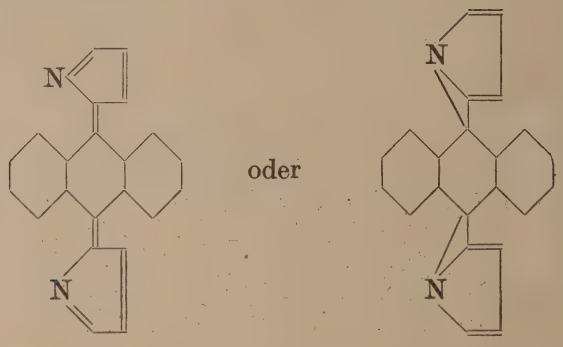
[2]) Chandra Ghosh, Soc. **111**, 610 (1917).

[3]) Haller und Guyot, C. r. **138**, 327, 1251 (1904). — Haller und Comtesse, C. r. **150**, 1290 (1910). — Bl. [3] **31**, 795 (1904). — Clarke, B. **41**, 935 (1908). — Am. Soc. **33**, 1966 (1911). — Kovache, A. ch. [9] **10**, 226 (1918). — Ingold und Marshall, Soc. **1926**, 3080. — Barnett, Cook und Wiltshire, Soc. **1927**, 1724.

Man hat es so vollkommen in der Hand, zwei verschiedene Reste an die *ms*-Kohlenstoffatome zu binden. Die Produkte sind bequeme Ausgangsmaterialien für die Gewinnung *ms*-alkylierter und -arylierter Anthracene (vgl. S. 59). Sie neigen zur Abspaltung von Wasser und Bildung von Oxanthron- bzw. Anthrachinon-methidderivaten[1]):




*Pyrryl-magnesiumbromid* liefert mit Anthrachinon unter Wasserabspaltung aus dem primär entstehenden Dipyrryl-dihydro-anthradiol das 9,9, 10,10-Di-pyrrolen-9,10-dihydro-anthracen:




während *Brom-magnesyl-methylketol* unter gleichen Bedingungen das 9,9,10, 10-Tetra-*α*-methylindyl-9,10-dihydro-anthracen gibt[2]).

*Reduktion.*

Anthrachinon hat so wenig mehr vom Charakter eines wahren Chinons, daß es durch Schwefeldioxyd oder Phenylhydrazin[3]), zwei typischen Chinonreagentien, nicht reduziert wird; als Oxydationsmittel ist es nicht zu betrachten. Mit stärkeren Reduktionsmitteln kann man jedoch Reduktionen verschiedensten Grades herbeiführen. Die wichtigsten Produkte, die aus Anthrachinon durch Reduktion entstehen können, sind aus der *Anthracenreihe*:

Anthrahydrochinon, Anthron, Dihydro-anthranol, Anthracen, Dihydroanthracen,

aus der *Dianthranylreihe*:

Dianthranyl, Dianthranol, Anthrapinakon.

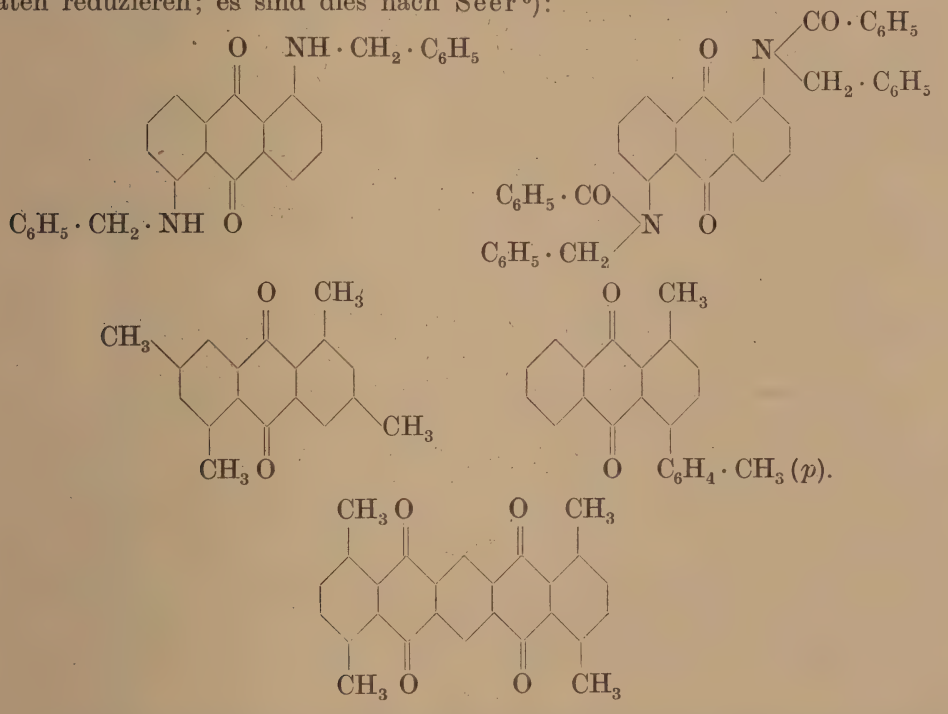
**Metallische Reduktionsmittel.** Anthrachinon und seine Oxyderivate geben beim Erhitzen mit viel Zinkstaub Anthracen[4]) (Zinkstaubdestillation). Mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht neben Anthrapinakon vorwiegend

[1]) Guyot und Staehling, Bl. [3] **33**, 1119 (1905). — Haller und Padova, C. r. **141**, 857 (1905). [2]) Mingoia, Gazz. **56**, 446 (1926)

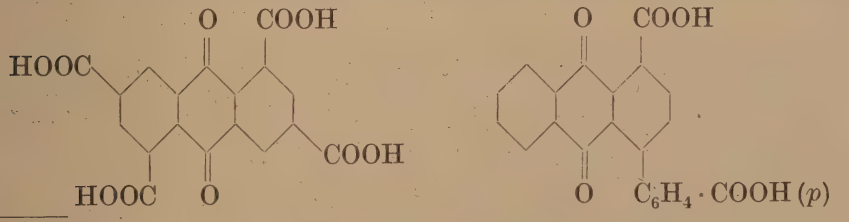
[3]) Scholl, B. **44**, 2370 (1911).

[4]) Graebe und Liebermann, A. Spl. **7**, 287 (1870). — v. Bechi, B. **12**, 1977 (1879).

Dihydro-anthranol[1]). Da die meisten Dihydro-anthranole leicht Wasser abspalten, um in Anthracenderivate überzugehen, besitzt diese Reduktionsmethode große Bedeutung für die Überführung fast jedes beliebigen Anthrachinonderivates in das entsprechende Anthracenderivat. Auch die Anthracenhomologen mit $\alpha$-ständigen Methylgruppen sind so darstellbar[2]); „Anthracylene", wie sie Elbs[3]) annahm, existieren nicht. $\alpha$-Aroyl-anthrachinone geben mit Zinkstaub und Ammoniak die sog. Aroyl-oxanthronyle (vgl. S. 792). Zinkstaub und Natronlauge erzeugt glatt Anthrahydrochinon, wenn man unter gewöhnlichem Druck arbeitet[4]), bei 160° im Autoklaven aber fast ebenso glatt Dianthranol[5]). Nur wenige 1,4- und 1,5-Derivate lassen sich nicht *verküpen*, d. h. zu Anthrahydrochinonderivaten reduzieren; es sind dies nach Seer[6]):



Bei den Carbonsäuren, die den drei letzten Verbindungen entsprechen, also:



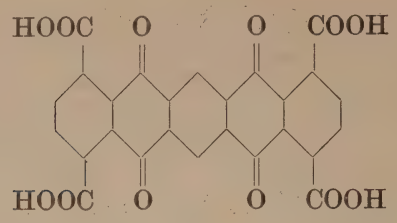
[1]) v. Perger, J. pr. [2] **23**, 140 (1881). — Schulze, B. **18**, 3034 (1885). — Barnett, Soc. **123**, 380 (1923). [2]) v. Braun und Bayer, B. **59**, 914 (1926).

[3]) Elbs, J. pr. [2] **41**, 1, 121 (1890). — Elbs und Günther, B. **20**, 1364 (1887).

[4]) Graebe und Liebermann, A. **160**, 127 (1871). — Liebermann, A. **212**, 65 (1882). — K. H. Meyer und Sander, A. **420**, 121 (1920).

[5]) H. Meyer, B. **42**, 143 (1909); M. **30**, 166 (1909).

[6]) Seer, M. **31**, 379 (1910); **33**, 33, 546 (1912); **34**, 579 (1913). — Philippi und Seka, M. **43**, 617 (1922).




fällt die Hinderung wieder fort.

Bei kurzer Einwirkung erzeugt Zinkstaub in Gegenwart von Acetanhydrid und Natriumacetat Anthrahydrochinon-diacetat[1]). Diese Methode gestattet, alle unbeständigen Leukoverbindungen von Farbstoffen in Form von Diacetyl-anthrahydrochinonen abzufangen. Mit Zinn und rauchender Salzsäure in Eisessig gekocht liefert Anthrachinon bei schwächerer Einwirkung Anthron[2]), bei stärkerer Dianthranyl[3]). Statt des teuren Zinns kann auch Zink zur Erzeugung der Anthrone verwandt werden[4]). Kupfer- oder Aluminiumbronze reduzieren Anthrachinon in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure bei mäßiger Temperatur zu Anthron[5]). Das gleiche Produkt liefert auch Eisen und Salzsäure[6]). Amalgamiertes Zink und Salzsäure reduzieren bis zum Dihydro- und, wie es scheint, sogar zu einem Hexahydro-anthracen[7]).

**Kationen als Reduktionsmittel.** Stannochlorid in Eisessig reduziert ebensogut wie Zinn und Salzsäure zu Anthron[8]); auch Ferrochlorid soll brauchbar sein[9]).

**Anionen als Reduktionsmittel.** Jodwasserstoff reduziert Anthrachinon in benzolischer Lösung schon bei Zimmertemperatur zu verschiedenen Jod-Additionsverbindungen, denen als organischer Bestandteil Anthron zugrunde liegt[10]). In der Hitze kann man mit Jodwasserstoffsäure besonders in Gegenwart von rotem Phosphor je nach der Intensität der Einwirkung die verschiedensten Produkte erhalten, vor allem Anthron, Anthracen, Dihydroanthracen und höhere Hydride des Anthracens[11]). Gelbes Schwefelammonium gibt bei höherer Temperatur Gemische von Anthron und Anthracen[12]). Natriumhydrosulfit erzeugt in alkalischer Lösung das Dinatriumsalz des Anthrahydrochinons, in siedendem Alkohol freies Anthrahydrochinon[13]). Natriumhydrosulfit ist heutzutage das wichtigste Reduktionsmittel der Technik zur Erzeugung der *Küpen* von Anthrachinonfarbstoffen.

---

[1]) Liebermann, B. **21**, 1172 (1888).

[2]) Liebermann und Gimbel, B. **20**, 1854 (1887).

[3]) Liebermann und Gimbel, B. **20**, 1855 (1887). — Liebermann und Zsuffa, B. **43**, 1007 (1910).

[4]) Bayer, D.R.P. 296091 (1915); 301452 (1916); Frdl. **13**, 391–392. — Piloty, Wilke und Blömer, A. **407**, 18 (1914).

[5]) Bayer, D.R.P. 201542 (1907); Frdl. **9**, 682.

[6]) Griesh.-El., D.R.P. 249124 (1910); Frdl. **10**, 575.

[7]) Clemmensen, B. **47**, 684 (1914).

[8]) Liebermann und Gimbel, B. **20**, 1854 (1887).

[9]) Griesh.-El., D.R.P. 249124 (1910); Frdl. **10**, 575.

[10]) Liebermann und Mamlock, B. **38**, 1790 (1905). — Liebermann, Glawe und Lindenbaum, B. **37**, 3342 (1904). — Lagodzinski, B. **38**, 2302 (1905).

[11]) Graebe und Liebermann, A. Spl. **7**, 287 (1870). — Liebermann und Topf, B. **9**, 1201 (1876); A. **212**, 5 (1882).

[12]) Willgerodt, B. **20**, 2470 (1887).

[13]) Grandmougin, B. **39**, 3563 (1906); J. pr. [2] **76**, 138 (1907).

**Schema 5: Reduktion des Anthrachinons.**

**Organische Reduktionsmittel.** Kohlehydrate sollen in Gegenwart von Alkali bei 200—230° sehr glatt Anthron geben[1]). Auch gegen methyl-, äthyl- oder amylalkoholisches Kali und Natron ist Anthrachinon nicht beständig; es wird zu Anthrahydrochinon reduziert[2]). Bei starkem Belichten äthylalkoholischer (nicht methylalkoholischer) Lösungen von Anthrachinon wird ebenfalls Anthrahydrochinon gebildet[3]). Ammoniumformiat führt Anthrachinon bei 250° ausschließlich in Anthracen über[4]).

**Katalytische Reduktion.** In Gegenwart von Nickel läßt sich Anthrachinon mit Wasserstoff unter Druck äußerst leicht und quantitativ zu Anthron reduzieren[5]).

In Dekalin als Lösungsmittel macht sich eine Tendenz zu weiterer Hydrierung bemerkbar; man erhält leicht Tetrahydro-anthranol, dann Oktahydro-anthranol, daneben Anthracen, Di-, Tetra-, Okta- und Dekahydroanthracen. Ganz anders sind die Ergebnisse bei der Hydrierung nach Skita mit kolloidem Platin, hierbei entstehen hydrierte Anthrahydrochinone[6]). In Abwesenheit von Salzsäure läßt sich bequem Tetrahydro-anthrahydrochinon erhalten, in saurer Lösung je nach den Mengen des Platins und der Salzsäure Hexa- oder Oktahydro-anthrahydrochinon.

Eine Übersicht über sämtliche Wege, welche die Reduktion des Anthrachinons einschlagen kann, so, wie sie nach heutiger Kenntis wahrscheinlich eingeschlagen werden, soll nebenstehendes *Reduktionsschema* geben. Man erkennt als *Endprodukte*: Dianthranol, Dianthranyl, die Hydride des Anthracens, des Anthranols und des Anthrahydrochinons. Als wichtige *Zwischenprodukte* seien hervorgehoben: Anthrahydrochinon, Anthranol (Anthron) und Dihydro-anthranol.

Als primäres Reduktionsprodukt des Anthrachinons darf man wohl in allen Fällen Anthrahydrochinon annehmen; bei der katalytischen Reduktion von Anthrachinon zu Anthron ließ es sich freilich nicht als Zwischenprodukt fassen, und es ist nicht ausgeschlossen, daß die Reduktion hier den Weg im Sinne der gestrichelten Pfeile nimmt. Ebensowenig ist erwiesen, daß Anthrahydrochinon das Zwischenprodukt bei der Gewinnung von Dianthranol nach H. Meyer bildet.

Auf der leichten Bildung von Anthrahydrochinon und Rückbildung von Anthrachinon beruht die Fähigkeit des Anthrachinons, den Wasserstoff von Reduktionsmitteln auf reduzierbare Stoffe zu übertragen, umgekehrt im Lichte den Luftsauerstoff auf oxydable Stoffe.

### d) Verhalten gegen Halogene und halogenabgebende Stoffe.

Halogene reagieren ziemlich schwer mit Anthrachinon. *Chlor* halogeniert Anthrachinon in Oleum je nach der angewandten Menge stufenweise, vornehmlich in α-Stellung[7]). Brom in Oleum erzeugt bei 40—60° ein

---

[1]) Brit. Dyestuffs Corp., D.R.P. 398309 (1920); Frdl. **14**, 843.

[2]) Scholl und Stegmüller, B. **40**, 929, Anm. 1 (1907). — Diels und Rhodius, B. **42**, 1072 (1909). [3]) H. Meyer und Eckert, M. **39**, 241 (1918).

[4]) Leuckart, J. pr. [2] **41**, 336 (1890).

[5]) v. Braun und Bayer, B. **58**, 2667 (1925). [6]) Skita, B. **58**, 2685 (1925).

[7]) Bayer, D.R.P. 228901 (1909); Frdl. **10**, 578

Heptabrom-anthrachinon[1]) (daneben vielleicht auch ein Tetrabrom-anthrachinon). In Abwesenheit von Lösungsmitteln wirkt *Brom* in der Kälte auf Anthrachinon gar nicht ein; bei 100° entsteht im Druckrohr 2,7-Dibrom-anthrachinon[2]). Dieselbe Verbindung entsteht selbst bei 160° und in Gegenwart von Jod, und nur bei wesentlich höherer Temperatur (ca. 350°) kann etwas höher bromiertes Anthrachinon erhalten werden, während fast die ganze Masse verkohlt[3])

Beim Erhitzen mit *Antimonpentachlorid* erhält man je nach den Reaktionsbedingungen verschiedene niedrig chlorierte Produkte bis hinauf zum Perchlor-anthrachinon[4]). Gewöhnlich macht jedoch die Chlorierung unter diesen Umständen beim 1,2,3,4,5,6,8-Heptachlorderivat Halt; und für die Bildung des Oktachlor-anthrachinons ist Zusatz geringer Mengen Jod erforderlich.

*Phosphorchloride* greifen auch in *meso*-Stellung an, so entsteht unter bestimmten Bedingungen Anthrachinon-tetrachlorid. Hauptsächlich werden jedoch (auch in *meso*-Stellung) chlorierte Anthracene und deren Hydride erzeugt[5]).

### e) Verhalten gegen Salpetersäure.

Die Angaben über die Einwirkung von *Salpetersäure* auf Anthrachinon in der Hitze sind widersprechend. Unter gewissen Bedingungen scheint sich beim Kochen von Anthrachinon mit Salpetersäure von der Dichte 1,48 bis 1,5 das 1-Nitro-anthrachinon zu bilden[6]). Mit rauchender Säure (D: 1,6) läßt sich dieses ganz gut darstellen[7]).

*Salpeterschwefelsäure* erzeugt unter bestimmten Bedingungen gleichfalls im wesentlichen das Mononitroderivat[8]), unter schärferen Bedingungen dagegen vornehmlich 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon[9]). Über die nebenher entstehenden anderweitigen Dinitroderivate gehen die Meinungen weit auseinander.

Auf jeden Fall zeigt sich, daß die $\alpha$-Stellungen bei der Nitrierung sehr bevorzugt sind.

### f) Verhalten gegen Schwefelsäure.

Schwefelsäure und Oleum können auf Anthrachinon entweder sulfierend oder oxydierend (hydroxylierend) oder gleichzeitig in beiderlei Sinne wirken.

Sulfiert wird Anthrachinon nur schwer. Das Ergebnis der Sulfierung wird durch Quecksilber oder Quecksilbersalze ent-

---

[1]) Bayer, D.R.P. 107721 (1898); Frdl. 5, 302. — Eckert und Steiner, M. 36, 269 (1915). [2]) Graebe und Liebermann, A. Spl. 7, 288 (1870).

[3]) Diehl, B. 11, 181 (1878).

[4]) Diehl, B. 11, 179 (1878). — Eckert und Steiner, B. 47, 2628 (1914); M. 36, 269 (1915). [5]) Radulescu, Bulet. 17, 29 (1908); C. 1908, II, 1032.

[6]) Boettger und Petersen, B. 6, 16 (1873); A. 166, 147 (1873). — Claus und Hertel, B. 14, 978 (1881). [7]) Beisler und Jones, Am. Soc. 44, 2296 (1922).

[8]) Liebermann, B. 16, 54 (1883). — Lauth, C. r. 137, 661 (1903).

[9]) Roemer, B. 16, 363 (1883). — Höchst, D.R.P. 167699 (1904); Frdl. 8, 266. — Eckert, M. 35, 297 (1914). — Battegay und Claudin, Bl. Mulh. 86, 628 (1920)

scheidend beeinflußt. In seiner Abwesenheit entstehen nämlich fast nur $\beta$-Derivate, in Gegenwart von Quecksilber fast nur $\alpha$-Derivate.

Mit *konzentrierter Schwefelsäure* findet wirksame Sulfierung erst bei ca. 250° statt. Bei nicht zu lange fortgesetzter Einwirkung entsteht neben wenig 1-Sulfosäure vornehmlich die 2-Sulfosäure[1]). Bei höheren Temperaturen bilden sich die 2,6- und 2,7-Disulfosäure.

Mit *Oleum* von ca. 40 % tritt Sulfierung natürlich leichter ein; die Monosulfierung fordert etwa 160°, und unter schärferen Bedingungen entstehen gut die genannten Disulfosäuren[2]).

Arbeitet man *in Gegenwart von Quecksilbersalzen*, so ändern sich alle diese Ergebnisse in der Weise, daß die entsprechenden $\alpha$-Säuren, also die 1-Sulfosäure, die 1,5- und die 1,8-Disulfosäure erhalten werden[3]). Vgl. das Schema auf S. 292.

Die *Oxydation* des Anthrachinons durch Schwefelsäure kann entweder mit konzentrierter oder schwach rauchender Säure bei höheren Temperaturen[4]) oder mit hochprozentigem Oleum (ca. 80 % $SO_3$ und darüber) bei Temperaturen unterhalb 50° vorgenommen werden[5]). Im ersteren Falle ist Zusatz von *Borsäure* zum Schutz der gebildeten Produkte vor der Zerstörung durch die Schwefelsäure notwendig. Die Oxydationsprodukte sind vor allem Alizarin, Chinizarin, Anthrarufin, Purpurin, Oxychrysazin, Alizarinbordeaux und Anthracenblau sowie deren Sulfosäuren. Ausführliche Angaben über den Verlauf der Oxydation suche man auf S. 325 und 330.

## 5. Analytisches.

Zum Nachweis auch sehr geringer Mengen Anthrachinon dienen die Liebermannsche und die Claussche Reaktion.

Nach Liebermann[6]) löst man die Substanz in 1—2 Tropfen Natronlauge, verdünnt mit Wasser und kocht mit Zinkstaub. Bei Anwesenheit von Anthrachinon tritt blutrote Färbung auf, die beim Schütteln mit Luft verschwindet, durch erneute Reduktion wieder hervorgerufen werden kann usf. Die filtrierte rote Lösung muß beim Entfärben an der Luft Anthrachinon ausscheiden.

Statt des Zinkstaubs kann auch Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung verwandt werden.

Nach Claus[7]) mischt man die Substanz mit Natriumamalgam und schüttelt mit absolutem, alkoholfreiem Äther kräftig durch. Ein Tropfen Wasser erzeugt bei Anwesenheit von Anthrachinon jetzt eine Rotfärbung,

---

[1]) Graebe und Liebermann, A. **160**, 130 (1871).

[2]) Graebe und Liebermann, A. **160**, 130 (1871). — Caro, B. **9**, 681 (1876). — Kopp, J. **1878**, 1187.

[3]) Bayer, D.R.P. 149801 (1902); Frdl. **7**, 194; 157123 (1903); Frdl. **8**, 230. — Iljinsky, B. **36**, 4194 (1903). — R. E. Schmidt, B. **37**, 66 (1904). — Roux und Martinet, C. r. **172**, 385 (1921). — Coppens, Rec. **44**, 907 (1925).

[4]) Bayer, D.R.P. 81960 (1893); Frdl. **4**, 274; 101220 (1897); Frdl. **5**, 263; 162035 (1905); Frdl. **8**, 258. — Vgl. Oechsner de Coninck, C. r. **137**, 263 (1903).

[5]) Bayer, D.R.P. 65182 (1890); Frdl. **3**, 207.

[6]) Böttger, J. pr. [2] **2**, 133 (1870). — Graebe und Liebermann, A. **160**, 127 (1871). — Liebermann, A. **212**, 65 (1882). — Manchot, A. **314**, 179 (1901).

[7]) Claus, B. **10**, 927 (1877).

die durch Luft zerstört wird, bei ruhigem Stehen aber wieder auftritt. Nimmt man statt des Wassers absoluten Alkohol, so entsteht eine grüne Färbung, mit der das gleiche Spiel von Färbung und Entfärbung angestellt werden kann.

*Mikrochemisch* kann Anthrachinon nachgewiesen werden, indem man es in einem Arsenröhrchen mit Eisen zu Anthracen reduziert, das sich mikrochemisch durch Additionsverbindungen bequem erkennen läßt. Bei Anwesenheit von Phenanthrenchinon ist dieses durch konzentrierte Bisulfitlauge vorher zu entfernen[1]).

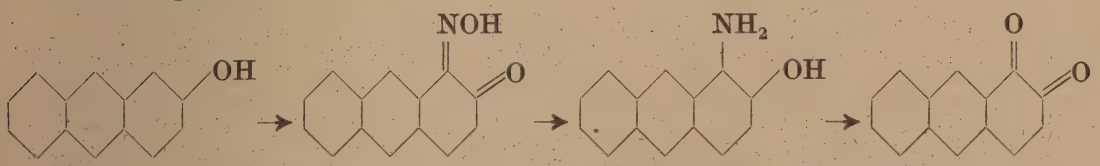
*Quantitativ* läßt sich Anthrachinon neben Phenanthrenchinon, Anthracen, Phenanthren, Phthalanhydrid und Phthalsäure durch Reduktion zum Anthrahydrochinon und Titration der filtrierten Lösung mit Kaliumpermanganat bestimmen[2]), neben Kohlenwasserstoffen auch durch Verküpen, Filtrieren, Wiederausfällen durch Luft und Wägen des abgeschiedenen Anthrachinons[3]). Vgl. ferner die Rütgersmethode auf S. 49.

*Verunreinigungen* durch Kohlenwasserstoffe und Carbazol können an den dunklen Färbungen, besonders Grünfärbungen erkannt werden, welche diese Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff mit Antimonpentachlorid liefern[4]). Anthrachinon selbst gibt mit dem Reagens eine zinnoberrote Fällung.

## III. 1,2- und 1,4-Anthrachinon. Anthrapolychinone.

### 1. 1,2-Anthrachinon.

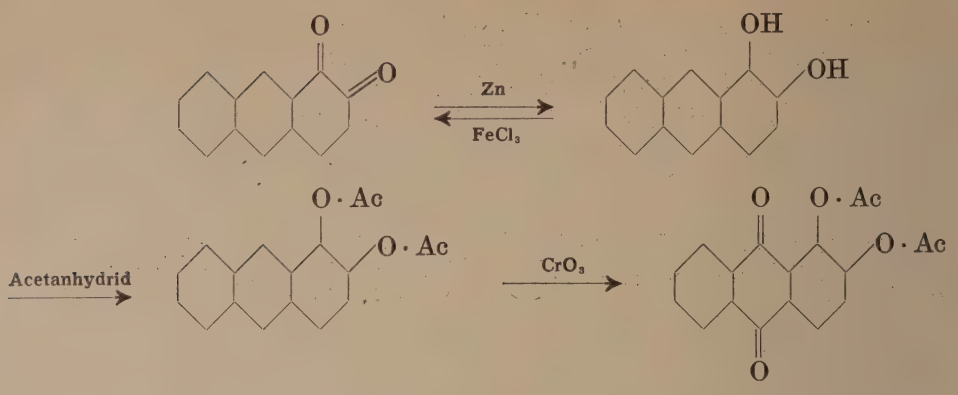
Dieses o-Chinon stellte Lagodzinski[5]) durch Oxydation von 2-Oxy-1-amino-anthracen in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure oder Ferrichlorid, Dienel[6]) durch Oxydation des salzsauren 2-Amino-1-oxy-anthracens mit Ferrichlorid dar. Das Amino-anthrol wurde durch Reduktion aus Nitroso-anthrol gewonnen:



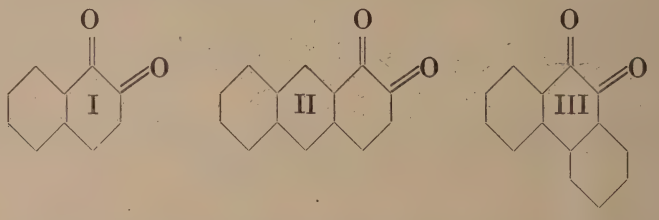

*1,2-Anthrachinon* bildet orangerote Nadeln, die mit Wasserdampf nicht flüchtig sind, auch nicht sublimieren und bei 185—190° unter Zersetzung schmelzen. Bei der Reduktion mit Zink unter gleichzeitiger Acetylierung entsteht das Diacetat seines Hydrochinons, das 1,2-Diacetoxy-anthracen, das sich zu Alizarindiacetat oxydieren läßt, womit die Konstitution des Chinons erwiesen ist[7]). Mit Zinkstaub und Eisessig, Schwefeldioxyd oder Stannochlorid und Salzsäure läßt sich auch das Hydrochinon selbst erhalten, eine besonders in alkalischer Lösung sehr luftempfindliche Verbindung, die sich quantitativ zum Chinon oxydieren läßt[8]):

---

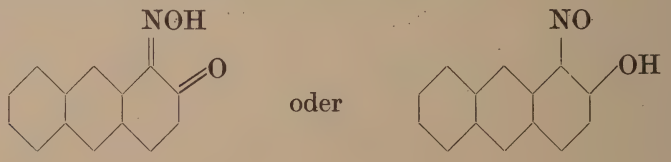
[1]) Behrens, Ch. Z. **26**, 1155 (1902).
[2]) Nelson und Senseman, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **14**, 956 (1922).
[3]) Lewis, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **10**, 425 (1918).
[4]) Hilpert und Wolf, B. **46**, 2215 (1913).
[5]) Lagodzinski, B. **28**, 1422 (1895).
[6]) Dienel, B. **39**, 930 (1906).
[7]) Lagodzinski, A. **342**, 65 (1905).
[8]) Lagodzinski, A. **342**, 65 (1905).




In feiner Suspension löst sich das Chinon in Bisulfitlösung. Seinem ganzen physikalischen und chemischen Verhalten nach bildet es ein Bindeglied zwischen 1,2-Naphthochinon (I) und Phenanthrenchinon (III):

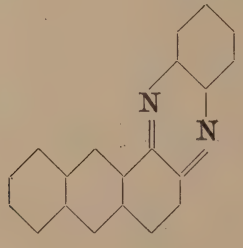



Als *1,2-Anthrachinon-oxim-(1)* kann man die von Lagodzinski[1]) durch Nitrosieren von 2-Anthrol gewonnene Verbindung auffassen:




Ähnlich läßt sich auch das beim Nitrosieren von 1-Anthrol neben 4-Nitroso-1-anthrol entstehende 2-Nitroso-1-anthrol als *1,2-Anthrachinon-oxim-(2)* ansehen[2]). Die Oxime bilden gefärbte Salze und Äther.

Mit *o*-Phenylendiamin gibt 1,2-Anthrachinon ein Phenazin[3]):




[1]) Lagodzinski, A. **342**, 60 (1905).
[2]) Dienel, B. **39**, 926 (1906).
[3]) Lagodzinski, B. **27**, 1438 (1894).

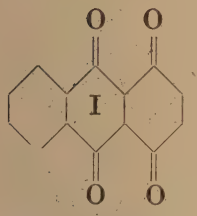
## 2. 1,4-Anthrachinon.

Es wurde gleichzeitig von Dienel[1]) und Lagodzinski[2]) aus 1-Amino-4-anthrol, von Pisovschi[3]) aus 1,4-Diamino-anthracen mit Ferrichlorid erhalten. Es bildet gelbe Nadeln von großer Krystallisationsfähigkeit, die alle für die wahren *p*-Chinone charakteristischen Eigenschaften aufweisen. Das durch gleichzeitige Reduktion und Acetylierung erhältliche 1,4-Diacetoxy-anthracen ist durch Oxydation in Diacetyl-chinizarin überzuführen[4]).

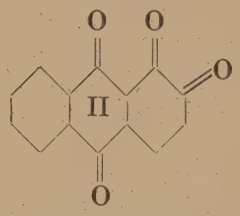
Das *Monoxim* oder 1-Nitroso-4-anthrol entsteht beim Nitrosieren von 1-Anthrol[5]).

## 3. Anthra-polychinone.

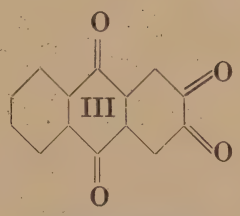
### a) Dichinone.



Chinizarinchinon



Alizarinchinon



Hystazarinchinon

Die Anthrapolychinone sind, wie erwähnt, von hohem Oxydationsvermögen und deshalb sehr zersetzlich. Die beständigste Verbindung unter ihnen, aber auch die einzige, die bisher in reiner Form isoliert werden konnte, ist das 1,4,9,10-Anthradichinon (*Chinizarinchinon*) (I). Lesser[6]) erhielt das Dichinon allem Anschein nach nur im Gemisch mit Chinizarin, als er nach der Willstätter-Kalb schen Methode Chinizarin mit Bleidioxyd in Benzol oxydierte. Erst Dimroth und Schulze[7]) gelang die Reindarstellung durch Oxydation von in Eisessig feinst suspendiertem Chinizarin mit Bleidioxyd. Da aber das Handels-Bleidioxyd von ungleicher Beschaffenheit und deshalb unzuverlässig ist, empfiehlt es sich, statt seiner Bleitetraacetat zu verwenden, wobei direkt festes Dichinon erhalten wird[8]).

Es bildet, nach der ersten Methode gewonnen, strohgelbe, nach der zweiten Methode gelbbraune Krystalle, die bei raschem Erhitzen in vorgewärmtem Bade bei 211—213° unter Zersetzung schmelzen und trocken beliebig lange, in Lösung einige Zeit haltbar sind. Das Dichinon zeigt alle typischen Chinonreaktionen: es oxydiert sofort verdünnte Jodwasserstoffsäure, schweflige Säure, Hydrocoerulignon, bläut Ferrocyanidlösung und Guajakharztinktur und rötet alkoholisches Hämatoxylin. In wäßriger Lösung erhitzt, geht der eine Teil durch Reduktion in Chinizarin, der andere durch Oxydation in Phthalsäure über[9]).

Ebenfalls in Substanz isoliert wurde das 2,3,9,10-Anthradichinon (*Hystazarinchinon*), das sich durch Oxydation des Hystazarin-Pyridinsalzes mit

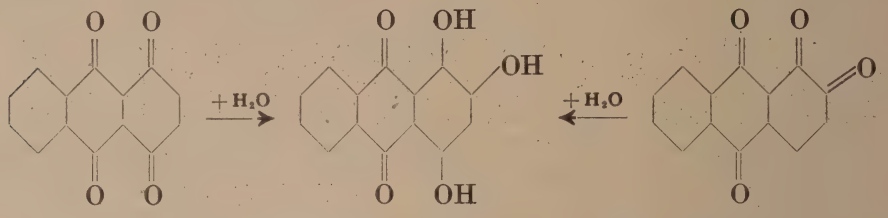
---

[1]) Dienel, B. **39**, 930 (1906). [2]) Lagodzinski, B. **39**, 1717 (1906).
[3]) Pisovschi, B. **41**, 1436 (1908). [4]) Haslinger, B. **39**, 3537 (1906).
[5]) Dienel, B. **39**, 926 (1906). [6]) Lesser, B. **47**, 2526 (1914).
[7]) Dimroth und Schultze, A. **411**, 345 (1916).
[8]) Dimroth, Friedemann und Kämmerer, B. **53**, 481 (1920).
[9]) Dimroth und Schultze, A. **411**, 345 (1916).

Bleitetraacetat darstellen läßt[1]). Es bildet rote Nadeln, die sich bei 315° dunkel färben.

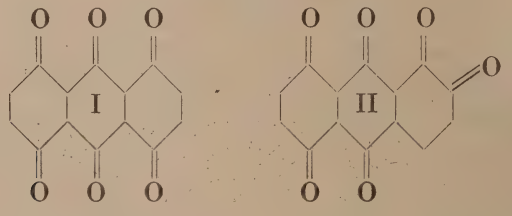
Viel unbeständiger ist 1,2,9,10-Anthradichinon (*Alizarinchinon*) (II). Es konnte nicht einmal der volle Oxydationstiter seiner Lösungen erhalten werden; nach wenigen Minuten ist der Titer auf die Hälfte seines Wertes gesunken. Die Isolierung des festen Chinons ist bisher nicht gelungen.

Chinizarin- und Alizarin-chinon addieren mit Leichtigkeit Chlorwasserstoff zu 2-Chlorchinizarin bzw. Chlor-alizarin; sie addieren ferner, wenn man Schwefelsäure zu ihrer Lösung in Eisessig zutropfen läßt, Wasser unter Bildung von Purpurin:




An Chinizarinchinon haben Dimroth und Hilcken[2]) auch Fluorwasserstoff und Acetaldehyd addiert. Blausäure, Anilin, Phenol konnten nicht addiert werden, weil sie Reduktion bewirkten.

**b) Trichinone.**




Die Anthratrichinone sind äußerst labile Verbindungen, die nur in Lösung durch Oxydation der entsprechenden Tetraoxy-anthrachinone mit Bleitetraacetat erhalten worden sind[3]). Die Lösungen sind nur blaß gelblich. Das 1,4,5,8,9,10-Trichinon (I) ist ein so starkes Oxydationsmittel, daß zu seiner Darstellung ein Überschuß an dem doch sehr wirksamen Bleitetraacetat erforderlich ist. Es wird in Lösung bei 60° schon in einigen Minuten zerstört. Das noch unbeständigere 1,2,5,8,9,10-Trichinon (II) zersetzt sich völlig bei kurzem Erwärmen der Lösung auf 50°.

## IV. Einfache Derivate des 9,10-Anthrachinons.

### 1. Kernsynthesen des Anthrachinons und seiner einfachen Derivate.

Man wird in diesem Kapitel eine Menge von später noch einmal behandelten Einzeltatsachen finden. Hier soll jedoch durch eine gemeinsame Betrachtung der verstreuten Beispiele ein Überblick über die Möglichkeiten und Grenzen dieser Synthesen geboten werden, weshalb in diesem Kapitel auch das Methodische mehr betont ist.

[1]) Tanaka, C. 1925, I, 1427. [2]) Dimroth und Hilcken, B. 54, 3050 (1921).
[3]) Dimroth und Hilcken, B. 54, 3050 (1921).

Anthrachinonderivate können synthetisiert werden

direkt a) aus aromatischen Monocarbonsäuren,

b) aus Phthalanhydriden und Benzolderivaten,

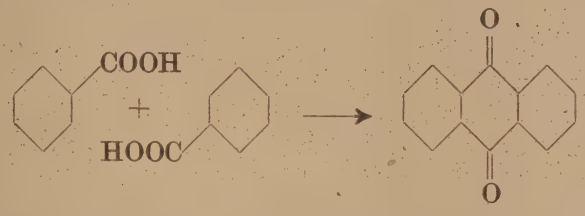
indirekt c) aus Pththalanhydriden und Benzolderivaten über die *o*-Benzoylbenzoesäuren,

d) aus Phthalanhydriden und Benzolderivaten über die *o*-Benzoylbenzoesäuren → *o*-Benzyl-benzoesäuren → Anthrone,

e) aus Homologen des *o*-Tolyl-phenyl-ketons über Anthracenderivate,

f) aus Benzolderivaten über Anthracenderivate.

**Zu a).** Die Methode der Kondensation zweier Moleküle aromatischer Säuren nach dem Schema:




die sog. *Rufikondensation* hat nur beschränkte Bedeutung, vor allem, weil die Ausbeuten oft sehr klein sind. Als wasserabspaltende Mittel kommen in Frage: Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Zinkchlorid.

Die Bildung von Anthrachinon selbst wurde beobachtet bei der Darstellung von Benzophenon durch trockene Destillation von benzoesaurem Calcium[1]). Das Chinon tritt hierbei in ganz kleiner Menge als Nebenprodukt auf. Geringe Mengen Anthrachinon erhielten Behr und v. Dorp auch beim Destillieren von Benzoesäure mit Phosphorpentoxyd[2]).

Am leichtesten sind *m*-Oxybenzoesäuren in Anthrachinonderivate überzuführen. Schunck und Römer[3]) erhielten so durch Erhitzen von *m*-Oxybenzoesäure mit 90%iger Schwefelsäure ein Gemisch von 2,6-, 1,5- und 1,7-Dioxy-anthrachinon in einer Ausbeute von insgesamt 42%. 2,6-Dioxy-anthrachinon (Anthraflavinsäure) ist das Hauptprodukt. Bei Anwendung zu starker Schwefelsäure tritt im wesentlichen 2,6-Dioxy-anthrachinon-1-sulfosäure auf[4]). Ebenfalls ein Gemisch dreier Isomeren, aber mit 3,7-Dimethyl-1,5-dioxy-anthrachinon (Dimethyl-anthrarufin) als Hauptprodukt erhielten v. Kostanecki und Niementowski in guter Ausbeute aus *symm.* Oxy-toluylsäure[5]). Im Gegensatz zu der symm. Oxy-toluylsäure geben die beiden Oxy-*o*-toluylsäuren ($OH : CH_3 : COOH = 1 : 2 : 3$ bzw. $1 : 4 : 5$) bei der Kondensation stets nur einheitliche Methyl-oxy-anthrachinone[6]). Gallussäure gibt bei der Kondensation mit Schwefelsäure Rufigallussäure[7]). Aus 4-Methyl-2,5-dioxy-benzoesäure erhielt Flumiani[8]) 1,4,5,8-Tetraoxy-2,6-dimethyl-anthrachinon.

---

[1]) Kekulé und Franchimont, B. 5, 908 (1872). — Vgl. Panaotovits, B. 17, 313 (1884). [2]) Behr und v. Dorp, B. 7, 579 (1874).

[3]) Schunck und Römer, B. 10, 1225 (1877); B. 11, 969, 1176 (1878). — Barth und Senhofer, A. 170, 100 (1873). [4]) Offermann, A. 280, 8 (1884).

[5]) v. Kostanecki und Niementowski, B. 18, 255, 2138 (1885).

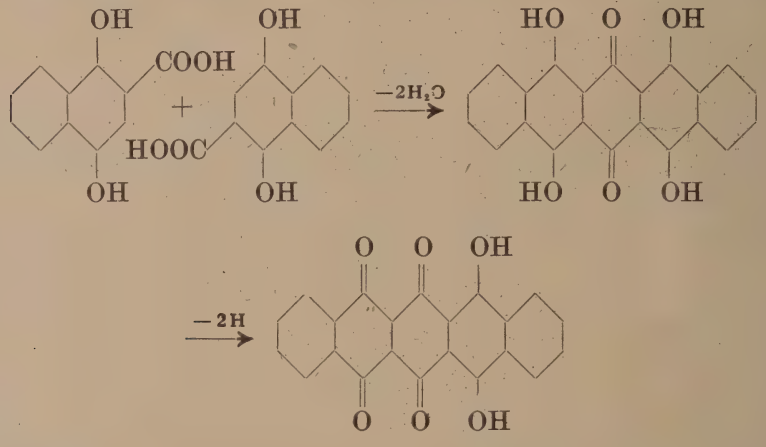
[6]) Kalle, D.R.P. 87620 (1894); Frdl. 4, 336.

[7]) Robiquet, A. 19, 204 (1836).

[8]) Flumiani, M. 45, 43 (1924). — Vgl. Brunner, M. 2, 466 (1881).

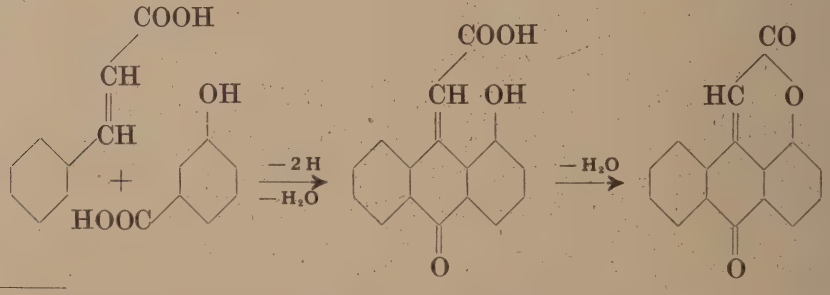
Durch *Kombination verschiedener Säuren* kann man zu zahlreichen Anthrachinonderivaten gelangen, leider fast immer mit sehr geringer Ausbeute. Meistens wurde als die eine Komponente Gallussäure verwandt. So entsteht aus Benzoesäure und *m*-Oxy-benzoesäure 1- und 2-Oxy-anthrachinon[1]), mit Gallussäure 1,2,3-Trioxy-anthrachinon (Anthragallol[2])), aus *m*-Xylyl-säure und Gallussäure Dimethyl-anthragallol[3]); aus Durylsäure und Gallussäure schließlich Trimethyl-anthragallol[4]). Während hierbei die Ausbeuten sehr klein sind, sollen sie bei Verwendung von 2-Methyl-3-oxy-1-benzoesäure und von 2-Methyl-5-oxy-1-benzoesäure an Stelle der Benzoesäure wesentlich besser sein, vor allem soll auch die Kondensation einheitlich verlaufen[5]). Es wurden aus den genannten Säuren und Gallussäure 5-Methyl-1,2,3,6-tetraoxy-anthrachinon und 5-Methyl-1,2,3,8-tetraoxy-anthrachinon erhalten.

Erstaunlich leicht geht die Rufikondensation, übrigens unter gleichzeitiger Oxydation, bei der *1,4-Dioxy-naphthalin-2-carbonsäure* vonstatten:




Verweilen der Säure in feuchtem Zustande oder in Lösung an der Luft genügt für den Eintritt der Reaktion[6]).

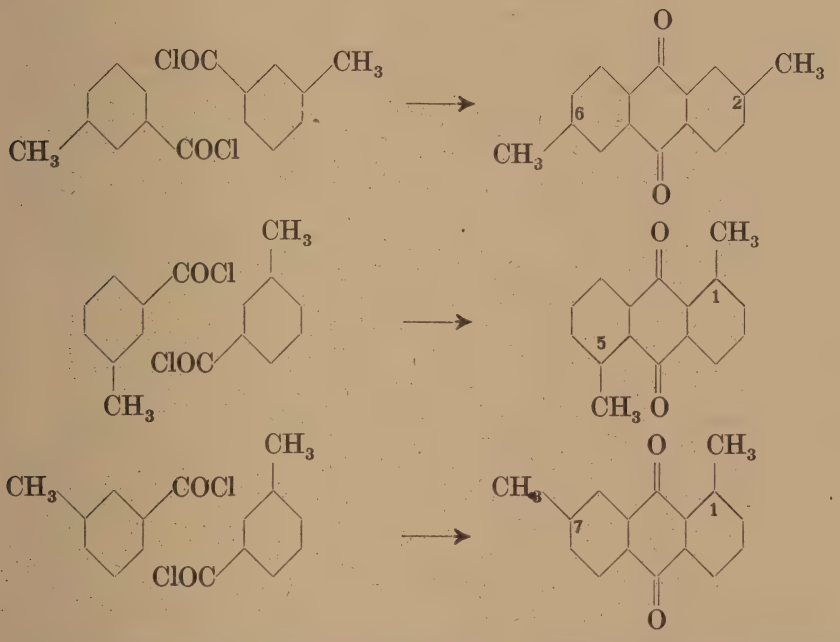
Eine andere Gruppe von Rufikondensationen benutzt *Zimtsäure* als die eine Komponente, wobei während der Kondensation eine Oxydation stattfindet[7]):




[1]) Liebermann und v. Kostanecki, A. **240**, 261 (1887).
[2]) Seuberlich, B. **10**, 38 (1877). [3]) Birukoff, B. **20**, 870 (1887).
[4]) Wende, B. **20**, 867 (1887).
[5]) Kalle, D.R.P. 87620 (1894); Frdl. **4**, 336.
[6]) Russig, J. pr. [2] **62**, 44 (1900).
[7]) Jacobsen und Julius, B. **20**, 2588 (1887). — v. Kostanecki, B. **20**, (1887).

Diese Synthesen verlaufen sehr glatt und bei niedrigeren Temperaturen (Wasserbad) als die mit Benzoesäure.

Durch die *Friedel-Craftssche Reaktion* können auch zwei Moleküle eines Säurechlorids zu einem Anthrachinon kondensiert werden. Seer[1]) führte diese Synthese mit Homologen des Benzoylchlorids durch 16stündiges Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120—140° aus. Er erhielt aus *m*-Toluylsäurechlorid ein Gemisch von wahrscheinlich drei Dimethyl-anthrachinonen, in einer Ausbeute von 45%. Wie bei der Kondensation der *m*-Oxybenzoesäure überwog auch hier die 2,6-Verbindung, woraus sich eine besonders große Beweglichkeit des zum OH bzw. $CH_3$ *p*-ständigen Wasserstoffatoms ergibt:




Aus Mesitylensäurechlorid erhielt Seer ein Tetramethyl-anthrachinon, welches nur die 1,3,5,7-Verbindung sein kann.

**Zu b).** Es gelingt bisweilen, Phthalanhydrid und seine Derivate mit Phenolen durch Aluminiumchlorid, Schwefelsäure, Borsäure, oder ein Gemisch der beiden letzten in einer Reaktion zu dem Anthrachinonderivat zu kondensieren:

Die übliche Anwendungsform der *Phthalsäure-Synthese* ist jedoch diejenige, die über die *o*-Benzoyl-benzoesäuren als Zwischenstufe geht (vgl. S. 233ff.).

[1]) Seer, M. **32**, 143 (1911); M. **33**, 33 (1912).

Bei Anwendung von Schwefelsäure als Kondensationsmittel bildet die gleichzeitige Phthaleinbildung einen großen Übelstand. Die Anthrachinone erfordern zu ihrer Entstehung eine höhere Temperatur als die Phthaleine, doch entfaltet die Schwefelsäure bei zu hoher Temperatur auch oxydierende Wirkung[1]). Baeyer und Caro[2]) unterscheiden solche Phenole, die auch ohne Schwefelsäure Phthaleine, aus diesen aber keine Anthrachinone bilden, von solchen, die erst mit Schwefelsäure Phthaleine, dann aber auch gleichzeitig Anthrachinone bilden. Zu der ersten Gruppe gehören Resorcin und Pyrogallol, zur letzten Phenol, Brenzcatechin und Hydrochinon. Aus Phenol entsteht dabei ein Gemisch von 1- und 2-Oxyanthrachinon, aus Brenzcatechin wenig Alizarin und viel Hystazarin[3]), aus Hydrochinon Chinizarin, aus *p*-Chlorphenol durch Hydrolyse ebenfalls Chinizarin[4]), aus *p*-Kresol 1-Methyl-4-oxy-anthrachinon[5]).

Die Ausbeuten sind infolge überwiegender Phthaleinbildung *sehr gering*; Birukoff[6]) erhielt unter den günstigsten Bedingungen aus *p*-Kresol nur 6% der theoretischen Menge Chinon, Liebermann und Giesel[7]) bis zu 10% Chinizarin. Etwas besser (bis zu 25%) gestaltet sich die Ausbeute bei der Gewinnung von 2-Methyl-chinizarin aus Phthalanhydrid und Methylhydrochinon nach Nietzki[8]). Ein heteronukleares Methylchinizarin erhielt Niementowski[9]) aus 5-Methyl-phthalanhydrid und Hydrochinon. Dieselbe Säure konnte mit Brenzcatechin zu einem Alizarinhomologen kondensiert werden.

Diphenol und Diresorcin geben bei ca. 150° mit Phthalanhydrid und Aluminiumchlorid *in guter Ausbeute* Dianthrachinonylderivate[10]).

Auch Chlor-phthalanhydride sind auf diese Weise mit Phenolen verschweißt worden. Nach Angabe der Höchster Farbwerke[11]) geben nur solche Chlor-phthalanhydride Chinizarinderivate, die nicht mehr als ein zur Carboxylgruppe orthoständiges Chloratom enthalten, und zwar sollen 3-Chlor-phthalsäure und 4,5-Dichlor-phthalsäure besonders brauchbar sein. Frey[12]) fand jedoch in der kombinierten Anwendung von Borsäure und Schwefelsäure einen Weg, um auch 3,6-Dichlor-phthalanhydrid zum Chinizarinderivat zu kondensieren (vgl. S. 244). 4-Amino-phthalsäure liefert nur wenig von einem nicht rein erhaltenen 6-Amino-chinizarin, daneben aber angeblich viel 1,4,6-Trioxy-anthrachinon[13]).

Durch Verwendung einer Mischung von Schwefelsäure und Borsäure läßt sich oft eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute erzielen[14]). Chinizarin kann damit in einer Ausbeute von 75% erhalten werden.

---

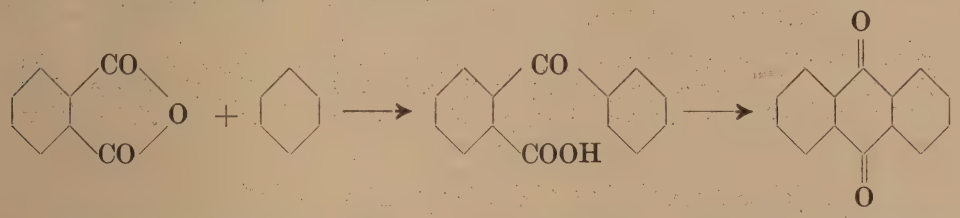
[1]) Liebermann und Giesel, B. **10**, 608 (1877).
[2]) Baeyer und Caro, B. **7**, 968 (1874). [3]) Schoeller, B. **43**, 2503 (1888).
[4]) Baeyer und Caro, B. **8**, 152 (1875). — Liebermann, A. **212**, 10 (1882).
[5]) Baeyer, A. **212**, 345 (1882). — Fraude, A. **202**, 165 (1880).
[6]) Birukoff, B. **20**, 2068 (1895).
[7]) Liebermann und Giesel, B. **10**, 608 (1877). — Vgl. Grimm, B. **6**, 506 (1873). [8]) Nietzki, B. **10**, 2011 (1877). [9]) Niementowski, B. **33**, 1629 (1900).
[10]) Scholl und Seer, B. **44**, 1091 (1919).
[11]) Höchst, D.R.P. 172105 (1904); Frdl. **8**, 276.
[12]) Frey, B. **45**, 1358 (1912). [13]) Crossley, Am. Soc. **40**, 404 (1918).
[14]) Bayer, D.R.P. 255031 (1912); Frdl. **11**, 588. — Reynolds und Bigelow, Am. Soc. **48**, 420 (1926).

Phenole können auch durch *Borsäure* allein mit Phthalsäurederivaten zur Kondensation gebracht werden [1]). Bei einer Schmelztemperatur von ca. 180° entstehen dabei nur die Benzoyl-benzoesäuren, erhitzt man jedoch auf 210—220°, so erhält man gleich die Anthrachinone, freilich in schlechterer Ausbeute und unreinerer Form. Als Lösungsmittel bei der Borsäureschmelze dient zweckmäßig Benzoesäure, die aber auch durch überschüssiges Anhydrid ersetzt werden kann.

Schließlich wirkt auch *Aluminiumchlorid*, das sonst allgemein zur Synthese der Benzoyl-benzoesäuren verwandt wird, in einigen Fällen so, daß gleich Anthrachinone entstehen. Ullmann [2]) erhielt mit diesem Kondensationsmittel aus *p*-Halogenphenol 4-Halogen-1-oxy-anthrachinone neben den Benzoyl-benzoesäuren, ferner sind mehrere Oxy-anthrachinone aus Phthalanhydrid und Dimethoxy-phthalanhydriden mit Phenol, Kresolen, $\alpha$- und $\beta$-Naphthol, $\alpha$- und $\beta$-Anthrol und Polyoxy-anthracenen so erhalten worden [3]). Man muß längere Zeit auf 150° erhitzen, es sollen dann aber die Benzoyl-benzoesäuren völlig in die Chinone verwandelt werden. Bemerkenswert ist, daß aus Brenzcatechin nur Hystazarin, kein Alizarin entsteht.

Erwähnt sei schließlich, daß auch Phthalylchlorid und Benzol direkt zu Anthrachinon kondensiert werden können [4]).

**Zu c).** Ungleich wichtiger als das eben geschilderte direkte Verfahren ist das in zwei Stufen durchgeführte:




Es sind zahlreiche Versuche zur Auffindung der besten Reaktionsbedingungen für die einzelnen Stoffe angestellt worden, so daß man in den meisten Fällen mit sehr guter, oft fast quantitativer Ausbeute das Anthrachinonderivat gewinnen kann. Außerdem hat die Methode den Vorzug eines sehr großen Anwendungsbereiches; auch Phenole sind der Reaktion zugänglich.

Die **Synthese der Benzoyl-benzoesäuren** wird meistens durch *Aluminiumchlorid* bewirkt, doch hat sich in einigen Fällen *Borsäure* sehr bewährt. Verdünnungsmittel anzuwenden, ist nicht immer notwendig; als solche kommen in Frage: Überschuß der einen Komponente, *Schwefelkohlenstoff*, *Petroläther*, *Acetylentetrachlorid*. In Gegenwart des letztgenannten können auch freie Phenole mit Phthalsäuren durch Aluminiumchlorid mit guter Ausbeute kondensiert werden, während die Ausbeute in gänzlicher Abwesenheit eines Verdünnungsmittels oder bei Verwendung von Schwefelkohlenstoff sehr mangel-

---

[1]) Dimroth und Fick, A. **411**, 321 (1916). — Bentley, Gardner und Weizmann, Soc. **91**, 1626 (1907).

[2]) Ullmann, D.R.P. 282493 (1913); Frdl. **12**, 427.

[3]) Bayer, D.R.P. 298345 (1916); Frdl. **13**, 390. — Graves und Adams, Am. Soc. **45**, 2439 (1923). — Gardner und Adams, Am. Soc. **45**, 2455 (1923).

[4]) Piccard, B. **7**, 1785 (1874). — Friedel und Crafts, A. ch. [6] **1**, 523 (1884).

haft ist[1]). In Diphenylderivate zwei Phthaloylreste einzuführen, gelingt meist nur durch *Zusammenbacken der Komponenten ohne Lösungsmittel*[2]).

Heller[3]) zeigte, daß bei der Darstellung der *o*-Ketonsäuren das Aluminiumchlorid nicht katalytisch wirkt, sondern daß genau ein Mol davon auf ein Mol Phthalanhydrid verbraucht wird, wobei nahezu ein Mol Chlorwasserstoff entbunden wird und 97% der theoretisch möglichen Menge der Säure entstehen. Die geringeren Ausbeuten anderer Forscher erklären sich einfach daraus, daß diese weniger als ein Mol Aluminiumchlorid verwandten.

Bei der praktischen Ausführung[4]) gibt man entweder eine Mischung der zu kondensierenden Substanzen in feiner Verteilung auf einmal zu dem im Lösungsmittel verteilten Aluminiumchlorid oder umgekehrt dieses auf einmal zu den übrigen Stoffen. Die Reaktion beginnt schon bei Zimmertemperatur oder wenig höherer Temperatur, muß aber, wenn die Selbsterwärmung und Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen haben, durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade beendet werden. Man hydrolysiert sodann die Aluminiumverbindungen durch vorsichtig portionsweise zugesetztes Wasser oder verdünnte Salzsäure und treibt darauf flüchtige Stoffe mit Wasserdampf ab.

Obwohl es gelungen ist, die Aluminiumchloridsynthese der *o*-Ketonsäuren in vielen Fällen so auszugestalten, daß sie glatt verläuft, treten aber auch hier in einigen Fällen die *Nebenwirkungen des Aluminiumchlorids* zutage, also vor allem die *Verseifung von Methoxygruppen* und, was schlimmer ist, die *Wanderung von Methylgruppen*[5]) *und Chloratomen*.

*Borsäure* als Kondensationsmittel ist besonders zur Kondensation freier Phenole verwandt worden, obwohl diese ja auch nach Ullmann in Gegenwart von Acetylentetrachlorid durch Aluminiumchlorid gut zu kondensieren sind.

Es ist nicht immer nötig, die Benzoyl-benzoesäure zu isolieren und zu reinigen; will man dies aber tun, so sind dazu ihre Ammoniumsalze recht geeignet[6]). Die gut krystallisierenden Aluminiumsalze der homologen Benzoylbenzoesäuren können mit Schwefelsäure direkt zum Anthrachinon kondensiert werden, es ist aber doch zweckmäßiger, statt der Salze die reinen Säuren zu nehmen[7]).

Wenn sich die Benzoyl-benzoesäuren der weiteren Kondensation zum Anthrachinon hartnäckig widersetzen oder bei der zum Ringschluß erforderlichen hohen Temperatur unerwünschte Nebenreaktionen auftreten, ist es geraten, zu *Benzyl-benzoesäuren* zu reduzieren, die sich bei viel niedrigeren Temperaturen zum Anthron kondensieren lassen, aus dem dann durch gelinde Oxydation glatt das Anthrachinon entsteht. Gelegentlich ist auch der umgekehrte Weg eingeschlagen worden: Benzoyl-

---

[1]) Ullmann und Schmidt, B. 52, 2098 (1919). — Ullmann und Conzetti, B. 53, 826 (1920). — Ullmann, D.R.P. 292066 (1914); Frdl. 12, 429.

[2]) Scholl u. Neovius, B. 44, 1075 (1911). — Scholl u. Seer, B. 44, 1091 (1911).

[3]) Heller, Z. ang. 19, 669 (1906). — Heller und Schülke, B. 41, 3627 (1908). — Rubidge und Qua, Am. Soc. 36, 732 (1914).

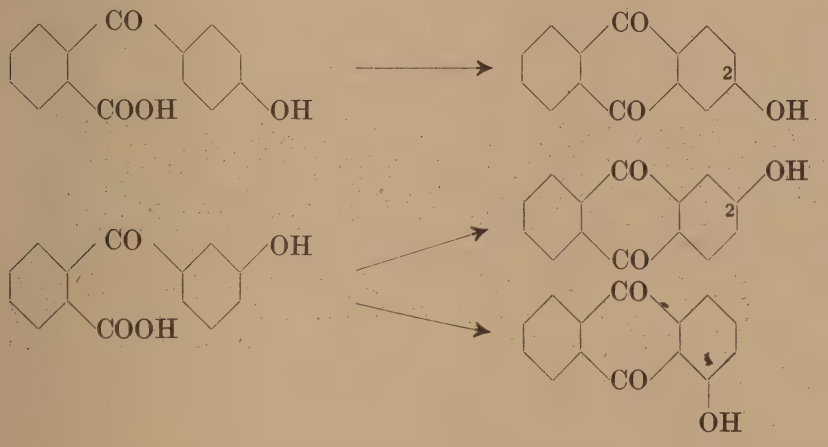
[4]) Elbs, J. pr. [2] 41, 1 (1890). [5]) Heller, B. 45, 792 (1912).

[6]) F. Meyer, B. 15, 636 (1882). — Elbs, J. pr. [2] 41, 1 (1890).

[7]) Elbs, J. pr. [2] 33, 318 (1886); 41, 1 (1890).

mesitylen wurde erst durch Oxydation in die entsprechende Benzoyl-benzoesäure übergeführt und diese mit Phosphorpentoxyd in das Anthrachinon verwandelt [1]).

Es empfiehlt sich bisweilen, vor dem Ringschluß die Substituenten zu verändern oder neue Substituenten in die Benzoyl-benzoesäure einzuführen, um so zu bestimmten Anthrachinonderivaten zu gelangen [2]). 3-Acylaminobenzoyl-o-benzoesäuren lassen sich z. B. glatt *halogenieren* und zwar wird nicht nur bei den einfachen Aminosäuren, sondern auch bei Derivaten, wie z. B. 3-Acylamino-4-methyl-benzoyl-*o*-benzoesäure, bei der eigentlich Substitution in 5-Stellung begünstigt ist, vom Halogen die 6-Stellung bevorzugt [3]). Benzoyl-*o*-benzoesäure selbst kann in 3-Stellung mit rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure *nitriert* werden. Durch Reduktion erhält man die 3-Aminosäure, aus dieser durch Diazotieren und Verkochen die 3-Oxysäure. Ganz im Gegensatz zu den *p*-Derivaten sollen sich nun diese *m*-Derivate mit Schwefelsäure fast quantitativ in die Chinone überführen lassen, wobei freilich Gemische entstehen [4]):



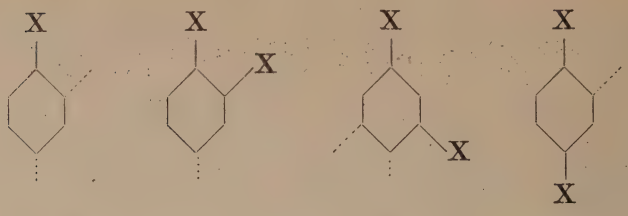

*p*-Toluyl-*o*-benzoesäure kann vor dem Ringschluß in der Methylgruppe *dibromiert* und darauf zur Aldehydosäure verseift werden [5]).

2-Brom-anthrachinon-3-carbonsäure ist nur dann gut zugänglich, wenn man die Oxydation des Methyls zur Carboxylgruppe vor dem Ringschluß vornimmt [6]).

Einiges ist noch über den *Eintrittsort des Phthaloylsäurerestes* in den Benzol- oder Naphthalinkern zu sagen. Im *Benzolkern* ist der normale Eintrittsort bei Monoderivaten die *o*- und *p*-Stellung, in manchen Fällen sogar ausschließlich die *o*-Stellung; bei *ortho*-Biderivaten überwiegend die *p*-Stellung zu einen der beiden Substituenten. Bei *meta*-Biderivaten tritt der Rest teils unsymmetrisch, teils symmetrisch ein; eindeutig liegen die Verhältnisse natürlich bei *para*-Biderivaten:

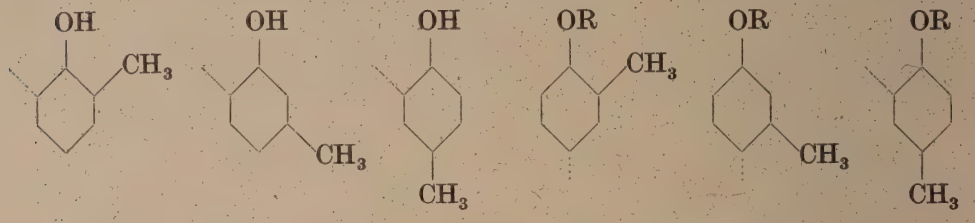
---

[1]) Louise, A. ch. [6] **6**, 231 (1885).
[2]) Mettler, B. 45, 800 (1912).
[3]) Agfa, D.R.P. 254091 (1911); Frdl. **11**, 564.
[4]) Ciba, D.R.P. 148110 (1903); Frdl. **7**, 192.
[5]) Griesh.-El., D.R.P. 293981 (1914); Frdl. **12**, 921.
[6]) Heller und Müller-Bardorff, B. **58**, 497 (1925).

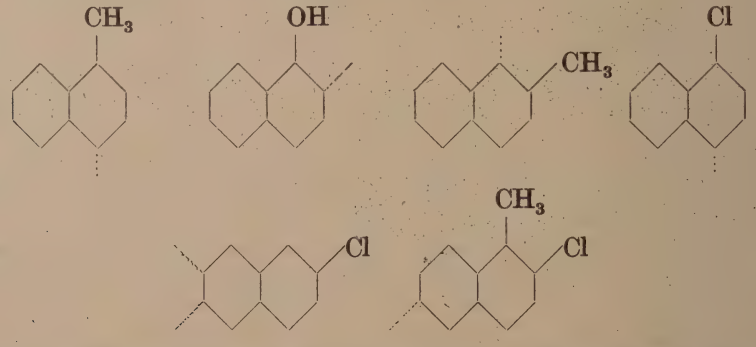


Sind die beiden Substituenten ungleichartig, so ist der wichtigste Fall der, daß einer von beiden eine Hydroxyl- oder Methoxylgruppe ist. Letztere lenkt dann (wenigstens in den Kresoläthern) nach *p*-Stellung, wenn diese frei ist, nach *o*-Stellung, wenn die *p*-Stellung besetzt ist.

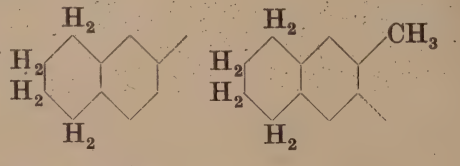
Die Hydroxylgruppe lenkt in den Kresolen jedoch stets nach *o*-Stellung:



Beim *Naphthalin* selbst tritt der Rest in $\alpha$-Stellung ein; bei seinen $\alpha$-Monoderivaten in *o*- und *p*-Stellung; bei $\beta$-Monoderivaten in die benachbarte $\alpha$-Stellung. Man kommt jedoch hier nicht immer mit den sonst geltenden Substitutionsregeln aus. So kann der Rest auch heteronukleär eintreten, wie im Falle des 2-Chlor-naphthalins. Beispiele:



Beim *Tetralin* liegen andere Verhältnisse als beim Naphthalin vor. Tetralin ist als ein *o*-Dialkyl-benzol anzusehen, der Säurerest greift also in $\beta$-Stellung im Benzolkern an:



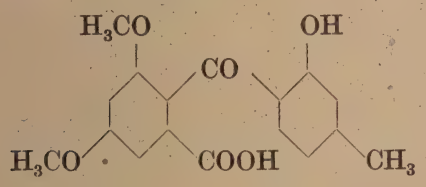
Sehr wichtig werden solche Überlegungen, wenn man sich die Synthese bestimmter Stoffe als Ziel setzt. Hier kann man oft die Synthese durch gewisse Substituenten, die nach vollzogener Kondensation eliminiert werden,

in die gewünschte Bahn lenken. Bezüglich der komplizierteren Verhältnisse bei der Kondensation von *o*-Phthalaldehydsäuren mit Phenolen und Phenoläthern muß auf die Literatur verwiesen werden[1]).

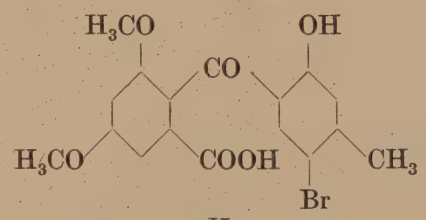
**Zur Überführung in die Anthrachinone** bedient man sich gewöhnlich der *Schwefelsäure.* Manche Benzoyl-benzoylsäuren erfordern aber eine so hohe Temperatur für den Ringschluß, daß dabei Sulfierung, auch Oxydation und Verseifung von Methoxygruppen durch die Schwefelsäure stattfindet. In diesen Fällen greift man zweckmäßig zu *rauchender Schwefelsäure* (mit einem Anhydridgehalt bis zu 30%), mit der die Kondensation gewöhnlich bei viel tieferer Temperatur vor sich geht und Sulfierung vermieden werden kann. Am wirksamsten vermeidet man natürlich Sulfierung, wenn man die Schwefelsäure ganz ausschaltet und mit *Phosphorpentoxyd* arbeitet. Zusatz von Borsäure zur Schwefelsäure ist oft von günstiger Wirkung. Wendet man eine Mischung von *Borsäure, Schwefelsäure und $SO_3$* an, so ist Erhitzen bisweilen ganz überflüssig. Auch Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Benzolsulfosäure, sogar Phosphorpentachlorid sind zur Kondensation benutzt worden[2]). In einigen Fällen gelingt es auch, durch *bloßes Erhitzen* der Benzoyl-benzoesäuren die Wasserabspaltung zu bewirken. Anthrachinon[3]) und 2-Phenyl-anthrachinon[4]) sind so hergestellt worden.

Neben der Kondensation beobachtet man gelegentlich auch eine *Spaltung* der Benzoyl-benzoesäure in ihre Komponenten[5]).

Die Kondensation gewisser Benzoyl-benzoesäuren kann durch *Bromierung sehr erleichtert werden.* So ließ sich Säure (I) nur sehr schlecht, gut dagegen Säure (II) zum Anthrachinon kondensieren[6]).




I




II

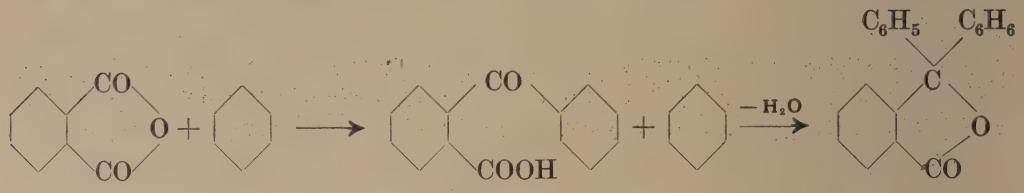
**Die Anwendung der Phthalsäuresynthese im einzelnen.**

**1. Anthrachinon.** Die Entdecker der Anthrachinonbildung aus Phthalsäure und Benzol sind Friedel und Crafts[7]), die Anthrachinon auch durch wahre „Friedel-Craftssche Reaktion" aus *Phthalylchlorid* und Benzol unter Einfluß von Aluminiumchlorid darstellten. Die Ausbeute an *o*-Benzoylbenzoesäure bestimmte v. Pechmann[8]) zu 40%, Gräbe und Ullmann steigerten sie auf 85%, Haller und Guyot erhielten 92%, geben aber nicht

---

[1]) Brubaker und Adams, Am. Soc. **49**, 2279 (1927).
[2]) Graebe, A. **327**, 103 (1903). — Scholl und Neovius, B. **44**, 1075 (1911).
[3]) Ullmann, A. **291**, 24 (1896).
[4]) Scholl und Neovius, B. **44**, 1075 (1911).
[5]) Ciba, D.R.P. 148110 (1903); Frdl. **7**, 192. — A. Hofmann, M. **36**, 805 (1915).
[6]) Jacobson und Adams, Am. Soc. **46**, 1312 (1924).
[7]) Friedel und Crafts, A. ch. [6] **14**, 446 (1888); A. ch. [6] **1**, 523 (1884). — Vgl. Piccard, B. **7**, 1785 (1874).
[8]) v. Pechmann, B. **13**, 1612 (1880).

die Reaktionsbedingungen an. Nach Heller[1]) läßt sich *o*-Benzoyl-benzoesäure bei Anwendung eines Mols Aluminiumchlorid auf ein Mol *Phthalanhydrid* in einer Ausbeute von 97 % darstellen, wobei auf jedes Mol $Al_2Cl_6$ ungefähr 1 Mol Chlorwasserstoff entbunden wird. Verwendet man weniger Aluminiumchlorid, so werden die Ausbeuten schwankend und sinken in größerem Betrage, als es der Verminderung des Kondensationsmittels entspricht, weil unter diesen Bedingungen wechselnde Mengen Diphenylphthalid entstehen[2]):




Mit Schwefelsäure (66 Bé.) 1 Stunde auf 150° erhitzt geht *o*-Benzoyl-benzoesäure quantitativ in reines Anthrachinon über, während Oleum sie in Anthrachinon-2-sulfosäure verwandelt[3]). Die Synthese des Anthrachinons aus Phthalanhydrid und Benzol verläuft im ganzen so glatt, daß Heller[4]) die Möglichkeit einer technischen Darstellung diskutiert hat. Inzwischen ist diese in größtem Maßstabe zur Wirklichkeit geworden. Namentlich in Amerika scheint man in letzter Zeit dem synthetischen Anthrachinon eine größere Bedeutung beimessen zu wollen, als dem aus Steinkohlenteer gewinnbaren. Vgl. Fußnote auf S. 213.

**2. Alkyl-anthrachinone.** In derselben Weise wie Anthrachinon, also mit überschüssigem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel, wurden über die Homologen der Benzoyl-benzoesäure gewonnen: 2-Methyl-anthrachinon aus Toluol[5]), 1,2- und 2,3-Dimethyl-anthrachinon aus *o*-Xylol[6]), 1,3-Dimethyl-anthrachinon aus *m*-Xylol[7]), 1,4-Dimethyl-anthrachinon aus *p*-Xylol[8]), 1,2,4-Trimethyl-anthrachinon aus Pseudocumol[9]), 2-Äthyl-, 2-Propyl- und 2-Isopropyl-anthrachinon aus Äthyl-, Propyl- und i-Propyl-benzol[10]). Die Kondensation wird durch die Anwesenheit von Alkylgruppen in dem Maße erleichtert, daß man Phthalanhydrid mit Toluol selbst in Gegenwart eines bedeutenden Überschusses an Benzol fast ausschließlich zu *o*-Toluyl-benzoesäure kondensieren kann[11]).

---

[1]) Heller, Z. ang. **19**, 669 (1906). — Heller und Schülke, B. **41**, 3627 (1908).

[2]) Rubidge und Qua, Am. Soc. **36**, 732 (1914).

[3]) Liebermann, B. **7**, 805 (1874). — W. H. Perkin jun., Soc. **59**, 1012 (1891).

[4]) Heller, Z. ang. **19**, 669 (1906). — Vgl. Atack, E. P. 176235 (1921); C. **1923**, II, 963. — The Barret Comp., A. P. 1515325 (1921); C. **1925**, I, 1014.

[5]) Friedel und Crafts, A. ch. [6] **14**, 446 (1888), — Elbs, J. pr. [2] **41**, 4 (1890). — Limpricht, A. **299**, 300 (1898). — Limpricht und Wiegand, A. **311**, 181 (1900). — Heller und Schülke, B. **41**, 3627 (1908).

[6]) F. Meyer, B. **15**, 636 (1882). — Elbs, J. pr. [2] **41**, 6 (1890). — Heller, B. **43**, 353 (1910). — Fairbourne, Soc. **119**, 1573 (1921).

[7]) F. Meyer, B. **15**, 636 (1882). — Gresly, A. **234**, 238 (1886). — Elbs, J. pr. [2] **41**, 13 (1890). — Elbs und Günther, B. **20**, 1364 (1887). — Scholl, B. **43**, 353 (1910).

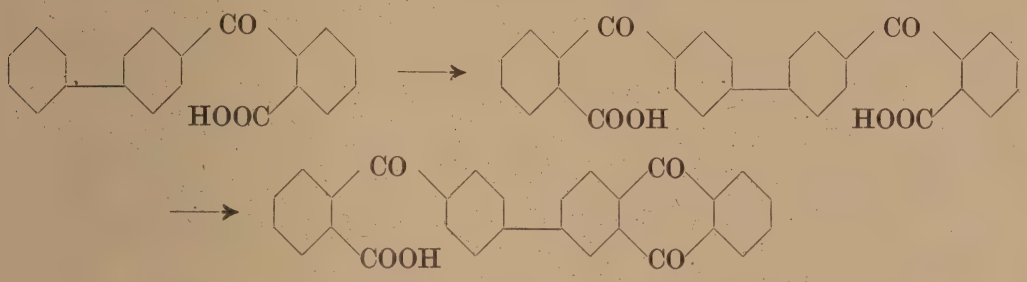
[8]) Gresly, A. **234**, 238 (1886). — Elbs, J. pr. [2] **41**, 27 (1890). — Heller, B. **43**, 2892 (1910).

[9]) Gresly, A. **234**, 238 (1886). — Elbs, J. pr. [2] **41**, 122 (1890).

[10]) Scholl, Potschiwauscheg und Lenko, M. **32**, 687 (1911).

[11]) Halla, M. **32**, 637 (1911).

**3. Aryl-anthrachinone und Dianthrachinonyle.** Elbs und Kaiser[1]) erhielten aus *Diphenyl* eine Phenyl-benzoyl-benzoesäure, deren Überführung in 2-Phenyl-anthrachinon aber erst Scholl und Neovius[2]) gelang. Sie verwendeten dazu Aluminiumchlorid oder Zinkchlorid bei 150°, konnten aber auch durch bloßes Erhitzen der Säure auf 340° den Ringschluß bewirken, wenn auch mit geringer Ausbeute. Es ist nicht möglich, in Lösungsmitteln (z. B. in Nitrobenzol selbst bei 140°) zwei Phthaloylreste in Diphenyl einzuführen[3]). Backt man aber Diphenyl mit Phthalanhydrid und Aluminiumchlorid bei 100° zusammen, so entsteht neben wenig Monophthaloylsäure viel Diphthaloylsäure und sogar deren einseitiges Kondensationsprodukt (4-Anthrachinonyl-benzoyl-benzoesäure):




Da deren Trennung sehr schwierig ist, kondensiert man am besten gleich das Gemisch mit Schwefelsäure zum 2,2′-Dianthrachinonyl. Auch in der Diphenylreihe zeigt sich die reaktionserleichternde Wirkung der Alkyle[4]) (vgl. S. 238), denn *o-Ditolyl* geht auch in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff die Kondensation mit 2 Molekülen Phthalanhydrid ein, doch ist ein Dimethyldianthrachinonyl nur sehr schwer zu erhalten. *p-Ditolyl* dagegen kondensiert sich in Schwefelkohlenstoff wie Diphenyl nur mit einem Molekül Phthalanhydrid. Die Säure neigt so sehr zu Phthalidbildung, daß man am besten den Umweg über die Benzyl-benzoesäure zur Gewinnung des Anthrachinons einschlägt. *Asymm. m*-Dixylyl bildet wiederum auch in Verdünnungsmitteln leicht Diphthaloylderivate, nämlich 2,4,2′,4′-Tetramethyl-1,1′-diphenyl-5,5′-diphthaloylsäure und die entsprechende 3,3′-Diphthaloylsäure. Die erste wurde durch Schwefelsäure bei 100° in 2,4,2′,4′-Tetramethyl-1,1′-dianthrachinonyl übergeführt.

Diphenol und Diresorcin reagieren überhaupt nur beim Zusammenbacken mit Phthalanhydrid und Aluminiumchlorid, liefern dann aber bei genügend hoher Temperatur (150—160°) gleich Dioxy-dianthrachinonyl bzw. Tetraoxy-dianthrachinonyl[5]).

**4. Benzanthrachinone und Dibenz-anthradichinone.** Äußerst glatt kondensiert sich Naphthalin mit Phthalanhydrid[6]). Benzol, ja

---

[1]) Elbs und Kaiser, A. **257**, 95 (1890).

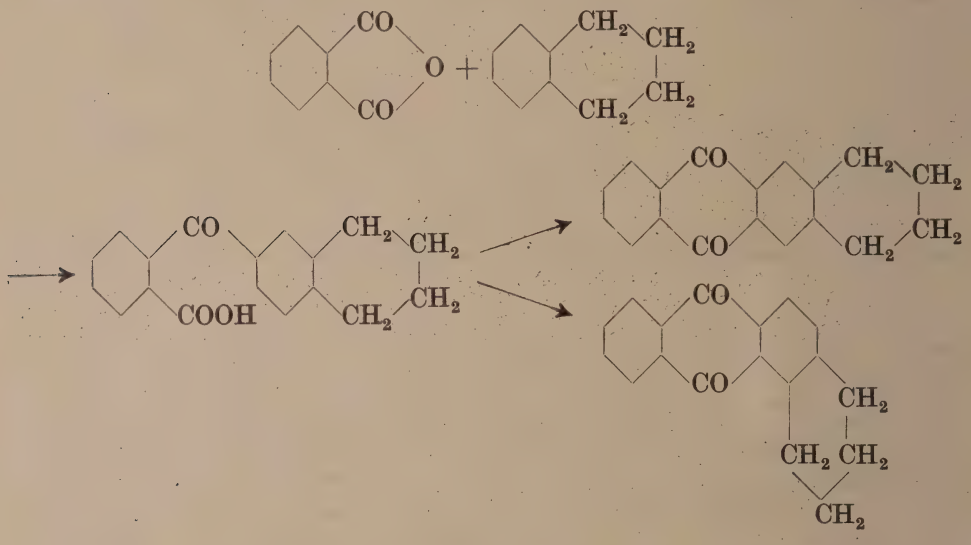
[2]) Scholl und Neovius, B. **44**, 1075 (1911). — Vgl. Graebe, A. **327**, 103 (1903).

[3]) Scholl, Liese, Michelson und Grunewald, B. **43**, 512 (1910). — Scholl und Neovius, B. **44**, 1075 (1911).

[4]) Scholl und Seer, B. **44**, 1091 (1911). — Scholl, Liese, Michelson und Grunewald, B. **43**, 512 (1910). [5]) Scholl und Seer, B. **44**, 1091 (1919).

[6]) Elbs, B. **19**, 2209 (1886). — Gabriel und Colman, B. **33**, 446 (1900). — Heller und Schülke, B. **41**, 3627 (1908). — Heller, D.R.P. 193961 (1906); Frdl. **9**, 669.

selbst die um soviel reaktionsfähigeren Kohlenwasserstoffe Toluol und Xylol dürfen dabei als Lösungsmittel verwandt werden, ohne daß sie dabei wesentlich in Reaktion treten. Bei der Empfindlichkeit des *Tetralins* gegen Aluminiumchlorid erscheint es überraschend, daß sich auch dieser hydrierte Kohlenwasserstoff mit Phthalanhydrid bei 60—70° kondensieren läßt[1]). Ein Überschuß an Tetralin ist freilich zu vermeiden; als Lösungsmittel darf Benzol dienen. Es wird ausschließlich die β-Stellung vom Phthaloylrest besetzt. Die Säure läßt sich nur mit rauchender Schwefelsäure, dann aber auch quantitativ in ein Gemisch der isomeren Tetrahydro-benzanthrachinone verwandeln:



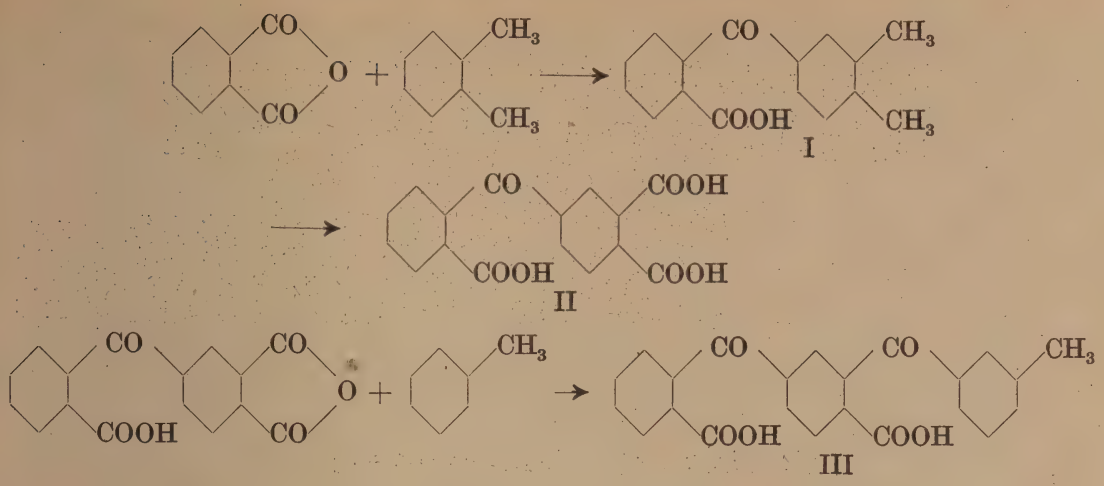
Auch *Anthracen* und *Phenanthren*[2]) sind der Kondensation zugänglich, aber nur aus der Phenanthroyl-benzoesäure ist durch Phosphorpentoxyd ein Anthrachinonderivat, wahrscheinlich 1,2,3,4-Dibenzo-anthrachinon, zu erhalten, während die Anthroyl-benzoesäure selbst bei Zimmertemperatur von Schwefelsäure in Anthracen und Phthalsäure gespalten wird, woraus mit größter Wahrscheinlichkeit hervorgeht, daß in ihr Anthracen-9-phthaloylsäure vorliegt[3]).

*lin.*-Dibenz-anthradichinon entsteht ohne Schwierigkeit aus Pyromellitanhydrid und Benzol[4]). Die Ketonsäure aus diesem Anhydrid und Toluol ließ sich dagegen nur unter scharfen Bedingungen zu einem Dichinon kondensieren[5]).

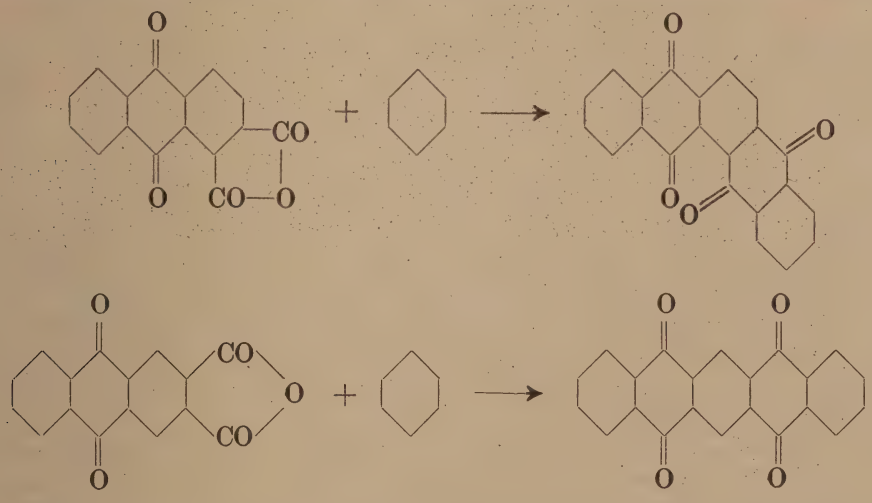
Limpricht[6]) kondensierte eine von ihm durch Oxydation aus *o*-Xyloylbenzoesäure (I) gewonnene Phthaloyl-phthalsäure (II) mit Toluol, konnte aber die entstandene Phthaloyl-benzoyl-benzoesäure (III) nicht in das Dichinon verwandeln:

---

[1]) Tetralinges., D.R.P. 346673 (1918); Frdl. 13, 387. — Schroeter, B. 54, 2242 (1921). [2]) Höchst, D.R.P. 194328 (1906); Frdl. 9, 670.
[3]) Heller, B. 45, 665 (1912). [4]) Philippi, M. 32, 631 (1911).
[5]) Diesbach und Schmidt, Helv. 7, 644 (1924).
[6]) Limpricht, A. 312, 99 (1900).




Fairbourne[1]) erhielt dagegen aus Anthrachinon-1,2- und -2,3-dicarbonsäure-anhydrid mit Benzol die entsprechenden Phthaloyl-anthrachinone:




Man sieht an dieser Wirkung der einen Methylgruppe im obigen Falle sehr deutlich, wie sich Substituenten einem Ringschluß bei ähnlichen Ketonsäuren hindernd in den Weg stellen können[2]).

**5. Halogen-anthrachinone.** Negativierende Gruppen hindern im allgemeinen die Aluminiumchlorid-Kondensationen, so ist es z. B. nicht gelungen, Nitrobenzol mit Phthalanhydrid zu Nitrobenzoyl-benzoesäure zu kondensieren (während 3-Nitro-phthalanhydrid z. B. mit *m*-Kresol reagiert); ferner sind z. B. zwei Phthaloylreste nur sehr schwierig in Diphenyl einzuführen. Auch sonst gelingt die Verschweißung eines Phthaloylrestes mit negativ substituiertem Benzol nur in Ausnahmefällen. Wie Grete Egerer und

[1]) Fairbourne, Soc. **119**, 1573 (1921).

[2]) Diesbach und Chardonnes, Helv. **7**, 609 (1924). — Diesbach und Strebel, Helv. **8**, 556 (1925).

H. Meyer[1]) zeigten, erfolgt zwar die Kondensation von 4-Chlor-phthalanhydrid mit Benzol und Chlorbenzol ohne Schwierigkeiten, während sie schon beim *p*-Dichlorbenzol sehr geringe Ausbeuten liefert. Auch mit Phthalanhydrid selbst sind meist nur Monohalogen-benzole kondensiert worden, so Chlor-[2]) und Brom-benzol[3]) zu den β-Halogen-anthrachinonen, *p*-Chlortoluol zu 1-Chlor-4-methyl-anthrachinon[4]), *o*-Chlortoluol hauptsächlich zu 2-Chlor-3-methyl-anthrachinon[5]), begleitet von etwas 1-Methyl-2-chloranthrachinon.

Heller[6]) erhielt aus *o*-, *m*- und *p*-Bromtoluol mit Phthalanhydrid Gemische von Methyl-brom-benzoyl-benzoesäuren, aus denen aber in jedem Falle ein und dieselbe Säure isoliert werden konnte, die beim Erhitzen mit Oleum 2-Brom-3-methyl-anthrachinon gab. Es kann also mit Sicherheit darauf geschlossen werden, daß das Aluminiumchlorid eine Verlagerung des Bromatoms oder der Methylgruppe bewirkt hat. Das erste ist das Wahrscheinlichere, weil bei der Kondensation der Chlor-toluole eine solche Wanderung nicht stattfindet.

Aus *o*-Dichlor-benzol und Phthalanhydrid sind 1,2- und 2,3-Dichloranthrachinon erhältlich[7]).

Bei Verwendung *chlorierter Phthalsäuren* scheint die Reaktion selbst mit stark negativ substituiertem Benzol erleichtert zu sein. Die Synthesen von Dichlor-anthrachinon aus Chlor-phthalanhydrid und Chlorbenzol sowie die von Trichlor-anthrachinon aus Chlor-phthalanhydrid und *p*-Dichlor-benzol wurden schon erwähnt. Ein isomeres Trichlor-anthrachinon erhielt Jaroschy[8]) aus Dichlor-phthalanhydrid und Chlorbenzol. Alice Hofmann[9]) hat eine ganze Reihe halogensubstituierter Anthrachinone aus halogenierten Phthalanhydriden und Benzol sowie seinen Halogenderivaten dargestellt. Beim Tetrachlor-phthalanhydrid erscheint die Möglichkeit einer Kondensation mit negativ substituiertem Benzol soweit erleichtert, das sich dieses Anhydrid sogar mit Nitrobenzol kondensiert; der Ringschluß war freilich bei der Nitrobenzoyl-benzoesäure nicht zu ermöglichen. *o*-Chlor-nitrobenzol gibt dagegen nur Spuren eines Kondensationsproduktes und Nitrodichlorbenzol sowie *m*-Dinitrobenzol gar nichts.

Benzol selbst wurde von Ullmann[10]) mit 3,6-Dichlor-phthalanhydrid, mit 3,4-Dichlor-phthalanhydrid und mit 4,5-Dichlor-phthalanhydrid, von Kircher[11]) mit Tetrachlor-phthalanhydrid kondensiert. Auch Toluol und die drei Xylole wurden mit 3,6-Dichlor-phthalanhydrid kondensiert[12]).

---

[1]) Egerer und H. Meyer, M. **34**, 69 (1913). — Rée, A. **233**, 239 (1886).
[2]) Höchst, D.R.P. 75288 (1893); Frdl. **3**, 260.
[3]) Ullmann, A. **380**, 337 (1911).
[4]) Heller und Schülke, B. **41**, 3627 (1908).
[5]) Heller und Schülke, B. **41**, 3627 (1908). — Ullmann und Dasgupta, B. **47**, 554 (1914).
[6]) Heller, B. **45**, 792 (1912). — Heller und Müller-Bardorff, B. **58**, 497 (1925).
[7]) Phillips, Am. Soc. **49**, 473, 2335 (1927). — Fierz-David, Am. Soc. **49**, 2334 (1927). [8]) Jaroschy, M. **34**, 1 (1913).
[9]) Alice Hofmann, M. **36**, 805 (1915).
[10]) Ullmann, A. **381**, 11 (1911). — Le Roger, A. **238**, 356 (1887). — Walsh und Weizmann, Soc. **97**, 685 (1910). [11]) Kircher, A. **238**, 344 (1887).
[12]) Harrop, Norris und Weizmann, Soc. **95**, 1312 (1909). — Eckert und Endler, J. pr. [2] **102**, 332 (1921).

Es sind auch einige homologe *Fluor-anthrachinone*, nämlich 3-Methyl-1-fluor-anthrachinon, 1-Äthyl-4-fluor-anthrachinon und 2-Äthyl-3-fluor-anthrachinon aus den Benzoyl-benzoesäuren durch Erhitzen mit Schwefelsäure in guter Ausbeute erhalten worden; die Ketonsäuren entstehen in ca. 90% Ausbeute aus Phthalanhydrid und den entsprechenden Fluor-Kohlenwasserstoffen in Schwefelkohlenstoff[1]).

**6. Oxy-anthrachinone.** Die Phthalsäuresynthese der Oxy-anthrachinone ist erschwert durch den Umstand, daß unter den sonst üblichen Bedingungen überwiegend Phthaleinbildung stattfindet. Dennoch kann man zu Oxy-anthrachinonen gelangen:

a) durch Verwendung von *Phenoläthern als Ausgangsmaterial* und nachherige Verseifung der Alkoxygruppen, soweit dies nicht schon durch Aluminiumchlorid und Schwefelsäure geschehen ist. Auf jeden Fall wird die Phthaleinbildung sehr wirksam verhindert.

b) durch Verwendung von *Borsäure als Kondensationsmittel.* Ihre Wirksamkeit beruht wahrscheinlich auf einem Schutz der Hydroxylgruppen durch Veresterung. Die Entstehung von Phthaleinen vermag sie nicht zu verhindern.

c) durch Verwendung von *Acetylentetrachlorid als Lösungsmittel.* Seine Wirksamkeit scheint auf seinem Lösungsvermögen für die Aluminiumverbindungen zu beruhen, die sich sonst leicht als Niederschlag absetzen und der Reaktion entziehen.

Bei negativ substituierten Phthalsäuren wie Tetrachlor-, 3-Nitro- und 3,5-Dinitro-phthalsäure scheint der Eingriff in der Hauptsache oder ausschließlich in *o*-Stellung zum Hydroxyl zu erfolgen[2]).

Nourrisson[3]) hat als erster einen Phenoläther, nämlich Anisol mit Phthalanhydrid kondensiert und dabei 2-Oxy-anthrachinon erhalten. Lagodzinski[4]) gewann aus Phthalanhydrid und Hydrochinon-dimethyläther 2,5-Dimethoxy-benzoyl-benzoesäure, aus Veratrol 3,4-Dimethoxy-benzoyl-benzoesäure, die bei kurzem Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° quantitativ in Chinizarin- bzw. Hystazarin-dimethyläther übergehen. Aus Hemipinsäureanhydrid und Benzol konnte er nur eine Oxy-methoxy-benzoyl-benzoesäure erhalten, die mit Schwefelsäure bei 100° in Alizarin-monomethyläther überging[5]). Aus Hemipinsäure und *o*- sowie *m*-Kresol-methyläther lassen sich über die Ketonsäuren hinweg 1,2,8-Trimethoxy-6 bzw. 7-methyl-anthrachinon gewinnen[6]). Bentley, Gardner und Weizmann[7]) erhielten aus *o*-Kresoläther und Phthalanhydrid eine Methoxy-toluylbenzoesäure; beim Ringschluß mit Schwefelsäure bei 155° trat partielle Hydrolyse ein. Aus *p*-Kresoläther und Phthalanhydrid erhielten sie ohne wesentliche Verseifung 1-Methoxy-4-methyl-anthrachinon. *p*-Kresoläther und 4-Methoxy-phthalanhydrid lieferte eine Dimethoxy-toluyl-benzoesäure, die bei der Kondensation mit Schwefelsäure bei 110° partielle Verseifung erlitt, mit einem Gemisch von rauchender

[1]) Quayle und Reid, Am. Soc. **47**, 2357 (1925).
[2]) Eder und Widmer, Helv. **5**, 3 (1922); **6**, 966 (1923).
[3]) Nourrisson, B. **19**, 2105 (1886).
[4]) Lagodzinski, B. **28**, 116 (1895). — A. **342**, 90 (1905).
[5]) Lagodzinski, B. **28**, 1427 (1895). [6]) Simonsen, Soc. **125**, 721 (1924).
[7]) Bentley, Gardner und Weizmann, Soc. **91**, 1626 (1907).

Schwefelsäure und Borsäure unterhalb 40° jedoch zum 4,6(7)-Dimethoxy-1-methyl-anthrachinon kondensiert werden konnte. Aus *m*-4-Xylenol wurde 4-Methoxy-1,3-dimethyl-anthrachinon dargestellt. Bentley, Walsh und Weizmann[1]) kondensierten ferner auch die drei Kresoläther, Pyrogallol-äther und Veratrol einerseits mit Phthalanhydrid, 3,6-Dichlor-phthalanhydrid und Hemipin-anhydrid andererseits und erhielten schließlich Chinone mit teils völlig unversehrten, teils partiell verseiften Methoxygruppen. 3-Methoxy-4-methyl-phthalanhydrid und Anisol gaben eine Ketonsäure, die bei der Kondensation mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd gleichfalls neben dem 1,6-Dimethoxy-2-methyl-anthrachinon das Verseifungsprodukt lieferte[2]).

Besonders Weizmann und seine Schüler[3]) haben dann auch die Methode der Kondensation mittels *Borsäure* angewandt. Es sind so *o*-Kresol, *m*-Kresol, *p*-Kresol, *o*-4-Xylenol[4]), *m*-4-Xylenol und α-Naphthol mit Phthalanhydrid; *m*-Kresol, *p*-Kresol und *m*-4-Xylenol mit 4-Oxy-phthalanhydrid; α-Naphthol und 1,5-Dioxy-naphthalin mit 3,6-Dichlor- und Tetrachlor-phthalanhydrid; α-Naphthol mit 3-Nitro-phthalanhydrid kondensiert worden. Als Nebenprodukte sind die *Phthaleine* (*Fluorane*) hierbei nie zu vermeiden, ja, bei der Kondensation von *o*-Kresol und 4-Oxy-phthalsäure ist die Tendenz zur Phthaleinbildung so stark, daß eine Benzoyl-benzoesäure überhaupt nicht entsteht. Die Ausbeuten scheinen demnach nicht gut zu sein; Ullmann und Schmidt[5]) erhielten nach dieser Methode ca. 20%, Deichler und Weizmann[6]) geben jedoch an, unter günstigsten Bedingungen 76% der theoretisch möglichen Menge an Oxy-naphthoyl-benzoesäure bekommen zu haben.

Hydrochinon und Methyl-hydrochinon geben bei der Borsäureschmelze nicht die Säuren, sondern gleich die Chinone. Bei Brom-*o*-kresol und Brom-*p*-kresol wird das Halogen gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht.

Frey[7]) gewann durch Borsäureschmelze und darauffolgenden Ringschluß mit Schwefelsäure verschiedene Chlorderivate des Chinizarins, unter anderem auch 5,8-Dichlor-chinizarin, das durch Aluminiumchlorid-synthese nicht zu erhalten ist. Auch Tetrachlor-phthalsäure ist mit Hydrochinon kondensiert worden[8]), und Phthalanhydrid, 4-Oxy-phthalanhydrid und 6-Methyl-4-oxy-phthalanhydrid (Coccinsäure-anhydrid) haben Dimroth und Fick[9]) mit Hydrochinon und Oxyhydrochinon-triacetat verschweißt, wobei sie als Lösungsmittel bisweilen Benzoesäure verwandten. Bei höherer Schmelztemperatur gehen die Säuren gleich in die Anthrachinone über.

---

[1]) Bentley und Weizmann, Soc. **93**, 435 (1908). — Walsh und Weizmann, Soc. **97**, 685 (1910).

[2]) Simonsen und Rau, Soc. **119**, 1339 (1921).

[3]) Bentley, Friedl und Weizmann, Soc. **91**, 1588 (1907). — Bentley, Gardner und Weizmann, Soc. **91**, 1626 (1907). — Harrop, Norris und Weizmann, Soc. **95**, 279 (1909). — Deichler und Weizmann, B. **36**, 547 (1903).

[4]) Fairbourne und Gauntlett, Soc. **123**, 1137 (1923).

[5]) Ullmann und Schmidt, B. **52**, 2098 (1919).

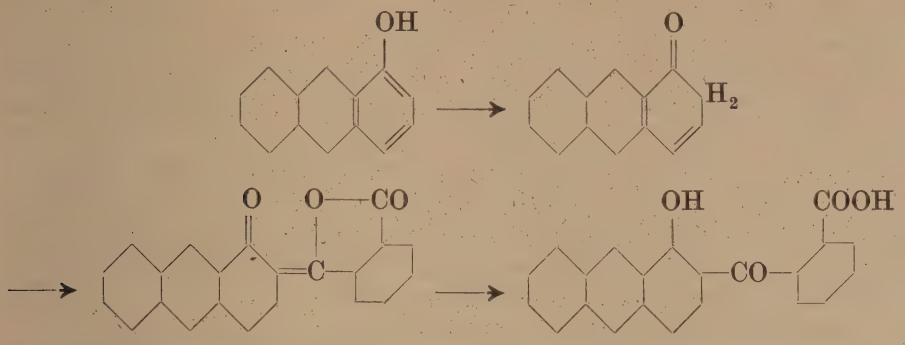
[6]) Deichler und Weizmann, B. **36**, 547 (1903).

[7]) Frey, B. **45**, 1358 (1912). — Höchst, D.R.P. 172105 (1904); Frdl. **8**, 276.

[8]) Hövermann, B. **47**, 1210 (1914).

[9]) Dimroth und Fick, A. **411**, 321 (1916).

α-Anthrol ist von Schaarschmidt[1]) nach der Borsäuremethode mit Phthalanhydrid kondensiert worden:




Es gelang nicht, den Ring zu schließen. Nach der direkten Methode läßt sich jedoch ein Oxynaphthanthrachinon aus Anthrol und Phthalanhydrid gut erhalten. Vgl. S. 233, D.R.P. 298345.

Durch Aluminiumchlorid läßt sich die Kondensation freier Phenole mit Phthalanhydrid nur in Gegenwart von *Acetylentetrachlorid* gut durchführen[2]). Die Ausbeuten sind dann sehr gut, sie betragen 85—90%. Der Eintritt des Phthaloylrestes erfolgt bei der Kondensation mit Phthalanhydrid sowohl in *ortho*-, als auch in *para*-Stellung zur Hydroxylgruppe, während bei Verwendung von Tetrachlor-phthalanhydrid ausschließlich die *ortho*-Stellung vom Phthaloylrest besetzt wird. Aus Phenol und Phthalanhydrid entstehen dementsprechend 2- und 4-Oxy-benzophenon-2′-carbonsäure, aus *o*- und *m*-Kresol ebenfalls je zwei Isomere, aus *p*-Kresol 2-Oxy-5-methyl-benzophenon-2′-carbonsäure, aus *p*-Chlor-*m*-kresol 2-Oxy-4-methyl-5-chlor-benzophenon-2′-carbonsäure. Daß die aus Tetrachlorphthalanhydrid mit Phenol, den drei Kresolen und β-Naphthol entstehenden Säuren ihre Hydroxylgruppe sämtlich in *ortho*-Stellung zur Carbonylgruppe tragen, ergibt sich daraus, daß sie alle beim Kochen mit Alkali unter Abspaltung von Salzsäure Xanthone geben. Auch Homologe und Chlorderivate des *p*-Kresols[3]), ferner Homologe und Chlorderivate des *p*-Chlorphenols[4]) sind mit gutem Erfolge zur Anthrachinonsynthese benutzt worden. Aus *p*-Chlorphenol entsteht dabei nicht, wie man auf Grund der Angaben von Baeyer und Caro annehmen sollte, Chinizarin, sondern 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon.

**7. Carbonsäuren.** Streng genommen sind nur die beiden Monocarbonsäuren durch Phthalsäuresynthese gewonnen worden. Fast immer fährt man besser, wenn man geeignete Anthrachinon-homologe oder Benzanthrachinone zu den gewünschten Säuren oxydiert oder die Nitrile verseift; die Anwesenheit einer weiteren Carboxylgruppe in den Benzoyl-benzoesäuren scheint nämlich einem glatten Ringschluß hinderlich zu sein. Nach einem Patent der Höchster Farbwerke[5]) soll es jedoch bei der Synthese der Anthrachinon-2-carbonsäure gerade empfehlenswert sein, vor dem Ringschluß die Toluyl-benzoesäure zur Terephthaloyl-*o*-benzoesäure zu oxydieren, die glatt in die Chinonsäure

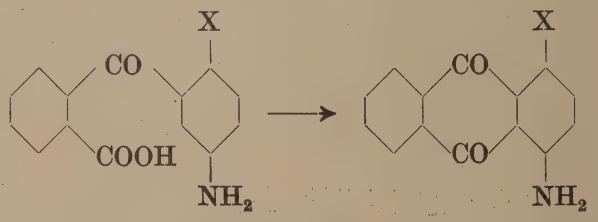
[1]) Schaarschmidt, B. **49**, 381 (1916).
[2]) Ullmann und Schmidt, B. **52**, 2098 (1919).
[3]) Ullmann, D.R.P. 292066 (1914); Frdl. **12**, 429.
[4]) Ullmann, D.R.P. 282493 (1913); Frdl. **12**, 427. — Ullmann und Conzetti, B. **53**, 826 (1920). [5]) Höchst, D.R.P. 80407 (1894); Frdl. **4**, 335.

übergeht. Auch Anthrachinon-1-carbonsäure entsteht ohne Schwierigkeit aus Hemimellithsäureanhydrid und Benzol über die Benzoyl-phthalsäure[1]).

Heller und Schülke[2]) oxydierten eine Chlor-toluyl-benzosäure zur Chlor-phthaloyl-benzoesäure, konnten aber auf diesem Wege nicht zur Chinoncarbonsäure gelangen, während die Chlor-toluyl-benzoesäure ohne Schwierigkeiten in Methyl-chlor-anthrachinon überzuführen war, das leicht zur gewünschten Säure oxydiert werden konnte.

Unvermutet entsteht bisweilen eine Säure statt des erwarteten Anthrachinonhomologen durch Oxydation während der Kondensation. So erhielt Gresly[3]) aus Trimethyl-benzoyl-*o*-benzoesäure bei kurzem Erhitzen mit Schwefelsäure zwar 1,2,4-Trimethyl-anthrachinon, mit rauchender Schwefelsäure dagegen Dimethyl-anthrachinon-carbonsäure.

**8. Amino-anthrachinone.** Haller und Guyot[4]) stellten einige tertiäre Amino-anthrachinone, nämlich Dimethyl-, Diäthyl- und Äthyl-benzyl-aminoanthrachinon über die Benzoyl-benzoesäuren dar. Im Gegensatz zu diesen 4-Amino-benzoyl-*o*-benzoesäuren, die nicht sehr hohe Ausbeuten an den Chinonen geben, soll sich 3-Amino-benzoyl-*o*-benzoesäure, die über die durch direkte Nitrierung zugängliche Nitrosäure erhalten wird, fast quantitativ in ein Gemisch von 1- und 2-Amino-anthrachinon überführen lassen[5]). Hierzu ist jedoch eine Temperatur von 200° nötig. Schon bei 80—90° gelingt dagegen die Kondensation der *Harnstoffe*, die durch Einwirkung von Phosgen auf die 3-Amino-benzoyl-*o*-benzoesäuren entstehen[6]). Nach der Kondensation verseift man die Harnstoffe durch weiteres Erwärmen zu Amino-anthrachinonen. Man erhält dabei überwiegend $\beta$-Derivate, geht man aber von in 6-Stellung substituierten Säuren aus, so entstehen in glatter Reaktion ausschließlich $\alpha$-Amino-anthrachinone:




Außerordentlich leicht, nämlich schon durch Erhitzen mit Eisessig gehen Derivate der 3,5-Diamino-benzoyl-benzoesäure in Derivate des 1,3-Diamino-anthrachinons über[7]).

**Zu d).** Das Verfahren der *Anthrachinonsynthese über die Anthrone*, nach dem Schema:

---

[1]) Graebe und Leonhardt, A. **290**, 231 (1896). — Graebe und Blumenfeld, B. **30**, 1115 (1897).

[2]) Heller und Schülke, B. **41**, 3627 (1908).

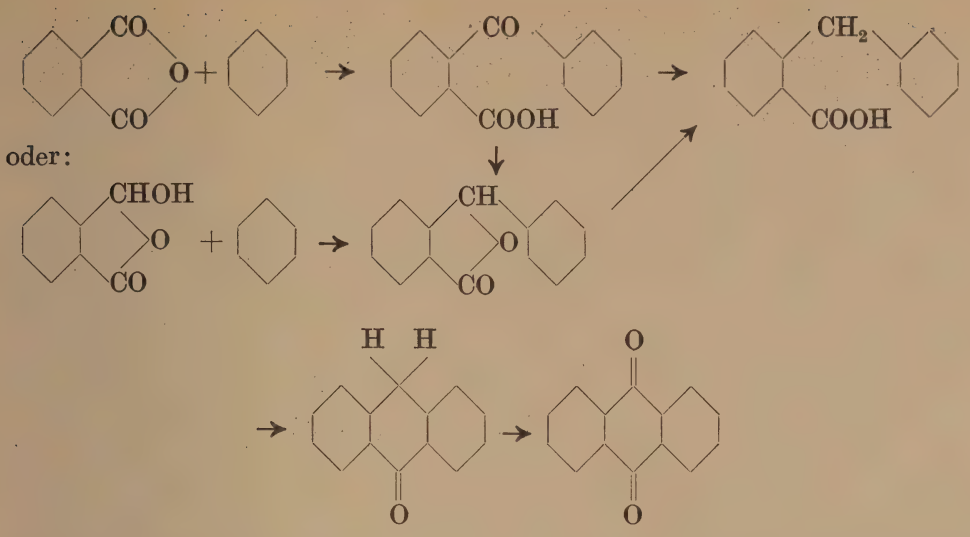
[3]) Gresly, A. **234**, 239 (1886).

[4]) Soc. St. Denis, D.R.P. 108837 (1898); Frdl. **5**, 316; 112913 (1898); Frdl. **6**, 307. — Haller und Guyot, C. r. **109**, 204 (1889); **126**, 1248 (1898); **126**, 1544 (1898). — Limpricht, A. **307**, 312 (1899). — Vgl. D.R.P. 112297 (1898); Frdl. **6**, 306; 112913 (1898); Frdl. **6**, 307; 114198 (1898); Frdl. **6**, 307; 114197 (1898); Frdl. **6**, 308.

[5]) Ciba, D.R.P. 148110 (1903); Frdl. **7**, 192.

[6]) Agfa, D.R.P. 281010 (1913); Frdl. **12**, 448.

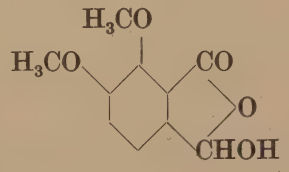
[7]) Bad., D.R.P. 205036 (1907); Frdl. **9**, 708.




erfordert natürlich zwei Operationen mehr, nämlich erstens die Reduktion der Benzoyl-benzosäuren zu den Benzyl-benzoesäuren und zweitens die Oxydation der Anthrone zu den Anthrachinonen; es liefert dafür aber auch vorzügliche Resultate, denn die Benzyl-benzoesäuren lassen sich bei viel tieferer Temperatur (oft nicht weit über Zimmertemperatur) zu den Anthronen kondensieren, und diese können quantitativ zu Anthrachinonen oxydiert werden. Das Verfahren hat sich gerade bei komplizierteren Synthesen von Oxy-anthrachinonen, z. T. Naturstoffen, sehr bewährt.

Zur *Reduktion der Ketonsäuren* ist besonders Zinkstaub und Natronlauge oder Ammoniak geeignet; die *Oxydation der Anthrone* erfolgt leicht mit beliebigen Oxydationsmitteln, z. B. mit Chromsäure oder Ferrichlorid.

Der *Weg über die Phthalide* kann insofern als Spezialmethode betrachtet werden, als diese aus *o*-Aldehyd-carbonsäuren erhältlich sind. Die Methode rührt von Bistrzycki[1]) her; er konnte jedoch nur die Phthalide aus Benzaldehyd-*o*-carbonsäure zu Benzyl-benzoesäuren reduzieren und in Anthrone überführen, nicht jedoch diejenigen aus Opiansäure:



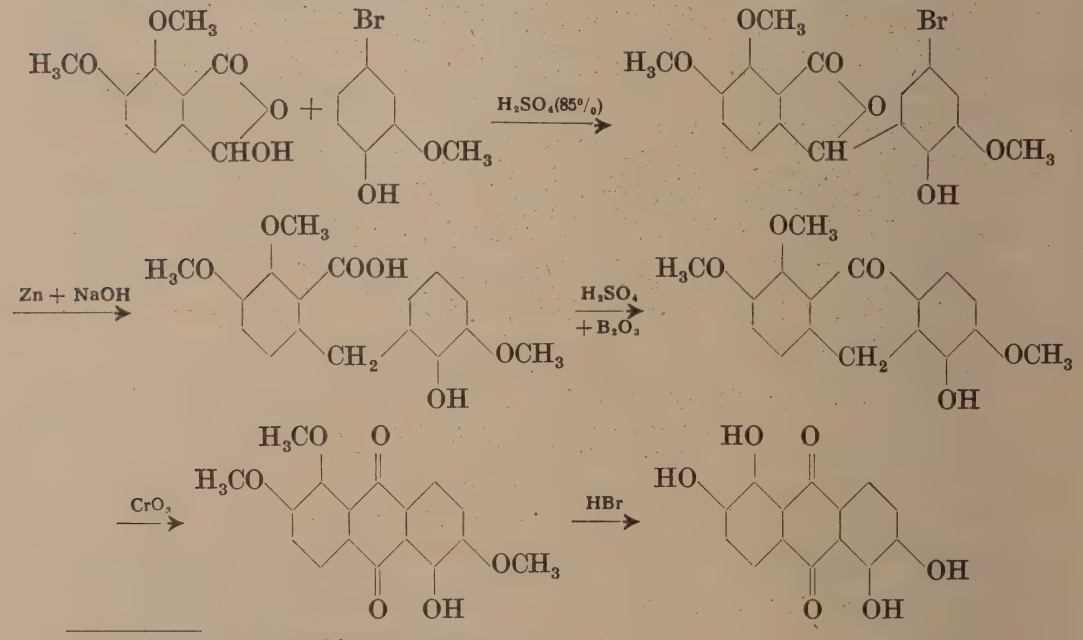

Jacobson und Adams[2]) zeigten jedoch, daß *p*-Brom-phenole mit Opiansäure Phthalide geben, die wiederum sehr leicht (unter gleichzeitiger Eliminierung des Broms) zu Benzyl-benzoesäuren reduziert werden können, und schließlich gelang ihnen auch die Reduktion bromfreier Phthalide (z. B. aus Opiansäure und *o*,*p*-Kresol, Veratrol usw.). Sie konnten so eine ganze Reihe von Anthrachinonderivaten gewinnen.

[1]) Bistrzycki und Yssel de Schepper, B. **31**, 2790 (1898). — Bistrzycki und Zen-Ruffinen, Helv. **3**, 369 (1920). — Bistrzycki und Krauer, Helv. **6**, 750 (1923). [2]) Jacobson und Adams, Am. Soc. **46**. 2788 (1924); **47**, 2011 (1925).

Benzyl-*o*-benzoesäure selbst gibt bei der Kondensation mit Schwefelsäure nicht das sehr empfindliche Anthron, sondern gleich Anthrachinon. Ähnlich sollen sich die Homologen der Säure verhalten[1]), Scholl erhielt aber aus dem Äthyl-, Propyl- und *i*-Propylderivat zunächst die Anthrone[2]). Für sich erhitzt, destilliert Benzyl-benzoesäure unzersetzt, während die entsprechende Ketonsäure dabei in Anthrachinon übergeht[3]).

*Besonderes.* Limpricht[4]) gewann durch Reduktion mit Zink und Ammoniak Dimethyl-benzyl-*o*-benzoesäure, die durch Schwefelsäure bei 70° zum Dimethyl-anthron kondensiert werden konnte. Scholl und Neovius[5]) haben 2-Phenyl-anthron aus der Phenyl-benzyl-benzoesäure mit Zinkchlorid dargestellt und mit Ferrichlorid zum Chinon oxydiert, das sich freilich auch, wenn auch schwer, aus der Phenyl-benzoyl-benzoesäure durch Erhitzen für sich oder mit Zinkchlorid, Aluminiumchlorid u. a. Mitteln gewinnen ließ.

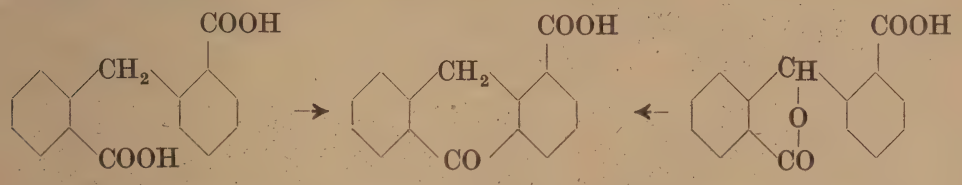
Nach Bistrzycki und de Schepper[6]) lassen sich *Oxy-anthrone*, nämlich 2-Oxy-9-anthron, 2-Oxy-4-methyl-9-anthron und 1,2,6-Trimethoxy-9-anthron aus den Benzyl-*o*-benzoesäuren durch Schwefelsäure sogar bei Zimmertemperatur darstellen. Die Anthrone und zwar die beiden erstgenannten in Form der Acetate wurden mit Chromsäure zu den Chinonen oxydiert. 1,2-Dimethoxy-5-oxy-6-methyl-8-brom-anthrachinon und Morindon sowie zahlreiche weitere Anthrachinone haben Jacobson und Adams[7]) aus Opiansäure über die Benzyl-benzoesäuren synthetisiert; in ähnlicher Weise (aus den Phthaliden über die Benzyl-benzoesäuren) auch Oxy-anthrarufin und Rufiopin[8]). Als Beispiel sei der Gang der Synthese des letzteren gegeben:




[1]) Gresly, A. **234**, 239 (1886).
[2]) Scholl, Potschiwauscheg und Lenko, M. **32**, 687 (1911).
[3]) Ullmann, A. **291**, 24 (1896). [4]) Limpricht, A. **312**, 99 (1900).
[5]) Scholl und Neovius, B. **44**, 1075 (1911).
[6]) Bistrzycki und Yssel de Schepper, B. **31**, 2793 (1898).
[7]) Jacobson und Adams, Am. Soc. **46**, 2788 (1924); Am. Soc. **47**, 283 (1925); Am. Soc. **47**, 2011 (1925). [8]) Putambeker und Jacobson, Am. Soc. **49**, 486 (1927).

Bistrzycki und Krauer[1]) haben Hemipinsäure-anhydrid mit *o*-, *m*- und *p*-Kresoläthern sowie mit Veratrol kondensiert, die Benzoyl-benzoesäuren mit Zink in saurer Lösung zu Phthalidderivaten reduziert, diese mit Zink in alkalischer Lösung zu den Benzyl-benzoesäuren reduziert und schließlich durch Ringschluß und folgende Oxydation die Anthrachinone erhalten.

Auch die beiden *Monocarbonsäuren des Anthrachinons* wurden über die Anthron-carbonsäuren gewonnen. Anthron-1-carbonsäure haben Graebe und Juillard[2]) aus Diphenylmethan-dicarbonsäure mit Schwefelsäure wie auch aus dem Lakton der Benzhydrol-dicarbonsäure mit Jodwasserstoff und Phosphor darstellen können:




Die Anthron-2-carbonsäure erhielt Limpricht[3]) aus der entsprechenden Diphenyl-methan-dicarbonsäure durch Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur. Das Produkt ist bedeutend reiner als das aus der Benzophenon-2,4'-dicarbonsäure direkt gewonnene. Es ist wesentlich, bei der Reduktion dieser Säure konzentriertes Ammoniak zu verwenden[4]).

Gut lassen sich auch tertiäre *Amino-anthrachinone*, wie Dimethyl-, Diäthyl- und Äthyl-benzyl-amino-anthrachinon, die zum Teil auch über die Ketonsäuren direkt dargestellt wurden, über die Benzyl-benzoesäuren gewinnen[5]). Zur Reduktion der Ketonsäuren dienten Zinkstaub und Natronlauge.

Benzyl-*o*-benzoesäure nimmt bei der Nitrierung zwei Nitrogruppen in 3- und 2'-Stellung auf; oxydiert und darauf mit Schwefelsäure + Borsäure erhitzt, liefert diese Dinitrosäure 1,8-Dinitro-anthrachinon[6]).

**Zu e).** Bei weitem nicht alle Homologen des *o*-Tolyl-phenyl-ketons geben beim Sieden unter Wasserabspaltung Anthracenderivate, und so hat Elbs[7]) nach dieser Methode nur wenige Anthracenhomologe und aus diesen durch Oxydation Anthrachinonhomologe gewonnen. Aus *p*-Xylyl-phenyl-keton konnte 2-Methyl-anthrachinon erhalten werden, und zwei Trimethyl-anthrachinone, nämlich die 1,4,7- und die 1,3,6-Verbindung, aus Di-*p*-xylyl-keton bzw. aus Mesityl-*p*-tolyl-keton. Unter Überspringung der Anthracenstufe haben Behr und van Dorp[8]) durch Oxydation von Phenyl-*o*-tolylketon direkt Anthrachinon dargestellt. Braunstein und Schwefelsäure erzeugt nur geringe Mengen, reichlicher entsteht es, wenn man die Dämpfe des Ketons über erhitztes Bleioxyd leitet.

---

[1]) Bistrzycki und Krauer, Helv. **6**, 750 (1923).
[2]) Graebe und Juillard, A. **242**, 214 (1887).
[3]) Limpricht, A. **309**, 121 (1899).
[4]) Barnett, Cook und Grainger, B. **57**, 1775 (1924).
[5]) Soc. St. Denis, D.R.P. 112297, 114197, 114198 (1898); Frdl. **6**, 306—308. — Weitz, A. **418**, 29 (1919). — Limpricht, A. **307**, 312 (1899).
[6]) Quayle und Reid, Am. Soc. **47**, 2357 (1925).
[7]) Elbs, J. pr. [2] **33**, 185 (1886); **35**, 465 (1887); **41**, 121 (1890). — Elbs und Larsen, B. **17**, 2848 (1884). — Claus und Elbs, B. **18**, 1797 (1885). — Elbs und Olberg, B. **19**, 409 (1886). [8]) Behr und v. Dorp, B. **6**, 754 (1873); **7**, 18 (1874).

Tabelle 30.

**Beispiele für Kernsynthesen von Anthrachinonderivaten.**

| Methode[1]) | Ausgangsmaterialien (Pht. = Phthalanhydrid) | | Endprodukt (a. = Anthrachinon) | Kondensationmittel und Temperatur für das Zwischenprodukt | | Kondensationmittel und Temperatur für das Chinon | | Ausbeute an Zwischenprodukten | Ausbeute an Chinon |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | Pht. | Benzol | Anthrachinon | $AlCl_3$ | bis 70° | $H_2SO_4$ | 150° | 95—97 % | 100 % |
| 3 | „ | Toluol | 2-Methyl-a. | „ | — | „ | 125° | — | 70—80 % |
| 3 | „ | *o*-Xylol | 2,3-Dimethyl-a. | „ | — | „ | bis 128° | — | 55—65 % |
| 3 | „ | *m*-Xylol | 1,3-Dimethyl-a. | „ | — | „ | 110—125° | — | 60—70 % |
| 3 | „ | *p*-Xylol | 1,4-Dimethyl-a. | „ | — | „ | < 125° | — | 50—65 % |
| 3 | „ | Pseudocumol | 1,2,4-Trimethyl-a. | „ | — | $H_2SO_4$, dann $P_2O_5$ | — | — | 65—75 % |
| 3 | „ | Diphenyl | 2-Phenyl-a. | „ | 46° | $ZnCl_2$ | 285° | 92 % | — |
| 3 | „ | „ | 2,2′-Dianthrachinonyl | „ | 100° | $H_2SO_4$ | 100° | 75 % | — |
| 3 | „ | Naphthalin | 1,2-Benzanthrachinon | „ | 75° | „ | 45—50° | s. gut | s. gut |
| 3 | „ | Tetralin | 1,2 + 2,3-Tetrahydro-benz-a. | „ | 60—70° | rauch. $H_2SO_4$ | < 100° | 91 % | 100 % |
| 3 | Pht. | Brombenzol | 2-Brom-a. | $AlCl_3$ | bis 85° | $H_2SO_4$ | 160° | 86 % | 83 % |
| 3 | 3,4-Dichlor-pht. | Benzol | 1,2-Dichlor-a. | „ | bis 90° | Monohydrat | 160° | 96 % | 95 % |
| 3 | 3,6-Dichlor-pht. | „ | 1,4-Dichlor-a. | „ | „ | „ | 160° | 97 % | 86 % |
| 3 | 4,5-Dichlor-pht. | „ | 2,3-Dichlor-a. | „ | „ | „ | 160° | 98 % | 92 % |
| 3 | Tetrabrom-pht. | Brombenzol | Pentabrom-a. | „ | — | $H_2SO_4$ | 140° | — | s. klein |
| 3 | „ | Dibrombenzol | Hexabrom-a. | „ | — | „ | 180° | — | äußerst klein |
| 1 | *m*-Xylylsäure | Gallussäure | Dimethyl-anthragallol | — | — | $H_2SO_4$ | 90—120° | — | 2 % |
| 1 | *symm.* Dioxy-benzoes. | „ | Dioxy-anthragallol / Anthrachryson / Rufigallussäure | — | — | „ | 160—170° | — | 80—90 % |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | „ | Benzoesäure | Xanthopurpurin<br>Anthrachryson | — | — | „ | 105—110° | — | 47 % |
| 1 | *m*-Oxy-benzoesäure | „ | 1- + 2- Oxy-a.<br>+ 1,5- + 1,7 + 2,6- Dioxy-a. | — | — | „ | 180—200° | — | 33 % |
| 1 | *m*-Oxy-benzoesäure | *m*-Oxy-benzoesäure | 1,5- + 1,7- + 2,6- Dioxy-a. | — | — | „ | 180—200° | — | 42 % |
| 2 | Pht. | Brenzcatechin | Hystazarin + Alizarin | — | — | „ | 140—145° | — | 13 % |
| 3 | „ | Veratrol | Hystazarin-dimethyl-äther | $AlCl_3$ | 46° | „ | 100° | 50 % | 100 % |
| 3 | „ | Hydrochinon-dimethyläther | Chinizarin-dimethyl-äther | „ | 46° | „ | 100° | 50 % | 100 % |
| 2 | „ | *p*-Chlorphenol | Chinizarin | — | — | „ | 210° | — | 10 % |
| 2 | „ | „ | „ | — | — | $H_2SO_4$ + $B_2O_3$ | 150—200° | — | 75 % |
| 2 | „ | Methyl-hydrochinon | Methyl-chinizarin | — | — | $H_2SO_4$ | 130—150° | — | 25 % |
| 2 | „ | Pyrogallol | Anthragallol | — | — | „ | bis 160° | — | 30 % |
| 2 | „ | *p*-Kresol | 1-Methyl-4-oxy-a. | — | — | „ | 160° | — | 6 % |
| 2 | „ | α-Naphthol | Oxy-benz-a. | — | — | $B_2O_3$ | bis 190° | — | 76 % |
| 3 | „ | *p*-Chlor-*m*-kresol | 1-Chlor-2-methyl-4-oxy-a. | $AlCl_3$ | bis 130° | Monohydr. | < 100° | 92 % | 81 % |
| 3 | Tetrachlor-pht. | Phenol | Die Ketonsäure | „ | 125° | — | — | 80 % | — |
| 3 | „ | *o*-Kresol | „ „ | „ | 125° | — | — | 75 % | — |
| 3 | „ | *m*-Kresol | „ „ | „ | 125° | — | — | 75 % | — |
| 3 | „ | *p*-Kresol | „ „ | „ | 125° | — | — | 85 % | — |
| 3 | „ | β-Napthol | „ „ | „ | 125° | — | — | 95 % | — |
| 3 | 3-Nitro-pht. | *m*-Kresol | „ „ | „ | 120 bis 130° | — | — | 96 % | — |

[1]) 1: Rufikondensation.
2: Phthalsäuresynthese in einer Operation.
3: Phthalsäuresynthese in zwei Stufen.

**Zu f).** Die Synthesen von Anthracenhomologen aus Benzolderivaten sind auf S. 69 ff. ausführlich behandelt. Zu den entsprechenden Chinonen gelangt man durch Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure in siedendem Eisessig. Bei einem Überschuß an Oxydationsmittel und längerem Sieden können Methylgruppen zu Carboxylgruppen oxydiert werden. Am besten erreicht man diese Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,1) im Rohr bei ca. 200—230°. Für die Darstellung kommt diese Bildungsweise von Anthrachinonderivaten aus Anthracenderivaten kaum in Betracht.

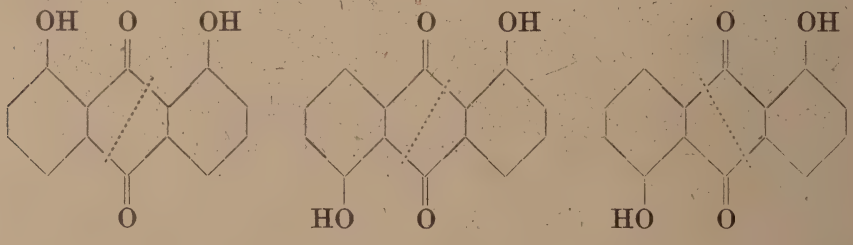
In der *Technik* werden in größerem Maßstabe nur *Anthrachinon*, *2-Methyl-anthrachinon*, *Anthragallol*, *Anthrachryson* und vielleicht noch *Chinizarin* kern-synthetisch gewonnen.

## 2. Abbau des Anthrachinons und seiner einfachen Derivate.

Anthrachinon selbst ist gegen Abbau außerordentlich widerstandsfähig. Durch direkte Oxydation kann es überhaupt nicht gespalten werden, bei energischer Kalischmelze gibt es jedoch Benzoesäure[1]). *Substituenten* bewirken eine Lockerung im Zusammenhalt des Anthrachinonmoleküls, so daß Anthrachinonderivate leichter abgebaut werden können. Im günstigsten Falle vermag dann schon Luftsauerstoff in alkalischer Lösung den Abbau zu bewirken. Der Abbau kann auf zweierlei prinzipiell verschiedene Weisen erfolgen, entweder unter Spaltung des Mittelkernes oder unter Spaltung eines Seitenkernes. Die erste Zerfallsart wird oft zu Konstitutionsbeweisen benutzt.

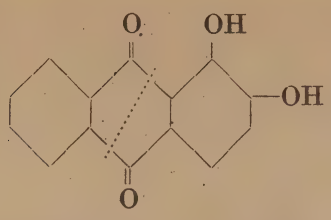
### a) Spaltung des Mittelkerns.

Durch *Kalischmelze* werden viele Anthrachinonderivate zu Derivaten der Benzoesäure abgebaut, aus denen dann oft die Konstitution des Anthrachinonderivates erschlossen werden kann. Ganz besonders leicht werden $\alpha$-Sulfosäuren gespalten[2]); Oxy- und Methyl-anthrachinone im allgemeinen schwerer. Chrysazin und Anthrarufin (bzw. die Disulfosäuren) geben Salicylsäure und *m*-Oxybenzoesäure[3]):



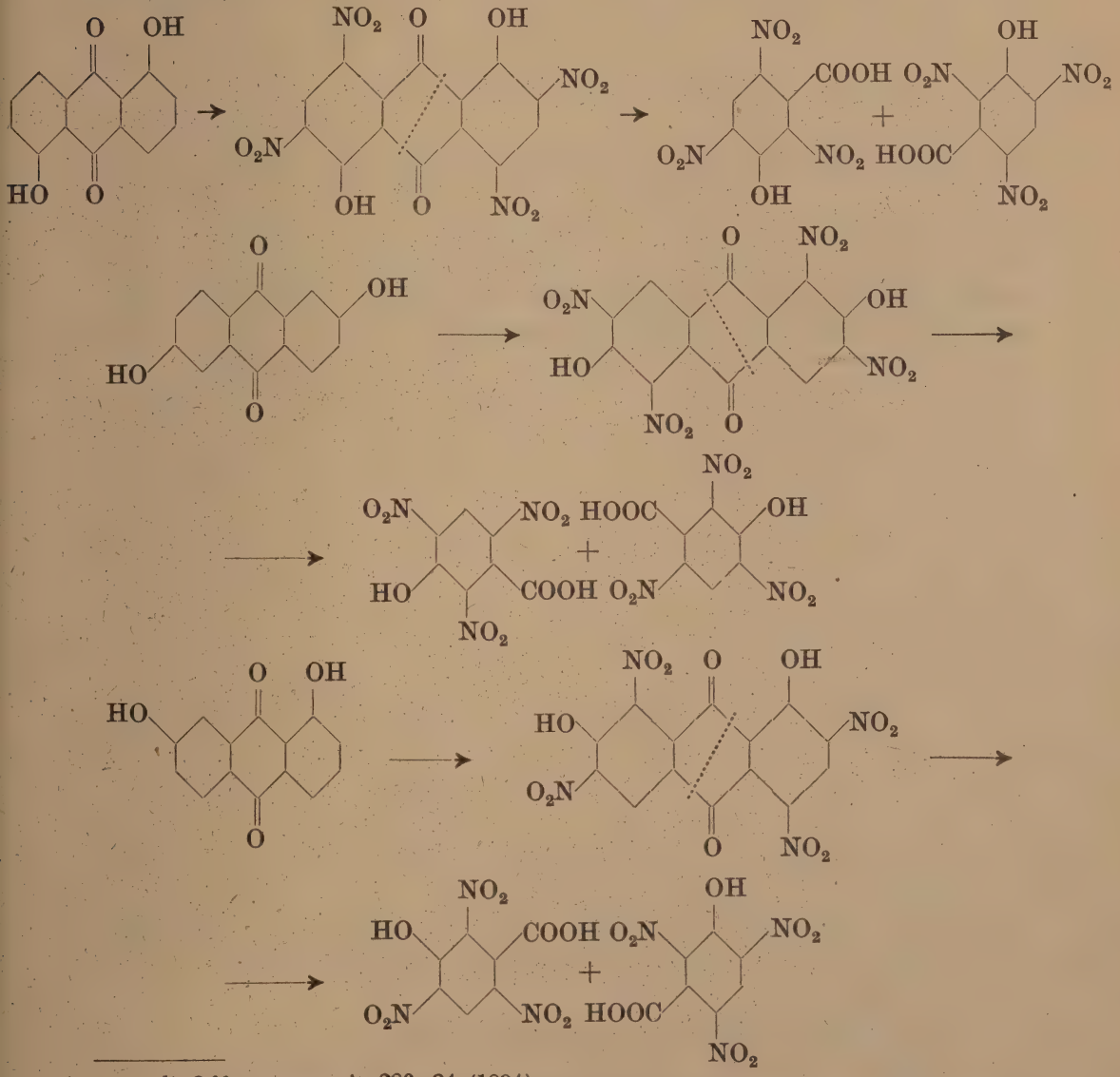

Alizarin (bzw. Anthrachinon-2-sulfosäure) gibt Benzoesäure und Protocatechusäure[4]):

[1]) Graebe und Liebermann, A. **160**, 129 (1871).
[2]) Bayer, D.R.P. 172642 (1903); Frdl. **8**, 238.
[3]) Liebermann und Dehnst, B. **12**, 1289 (1879).
[4]) Liebermann und Dehnst, B. **12**, 1289 (1879).



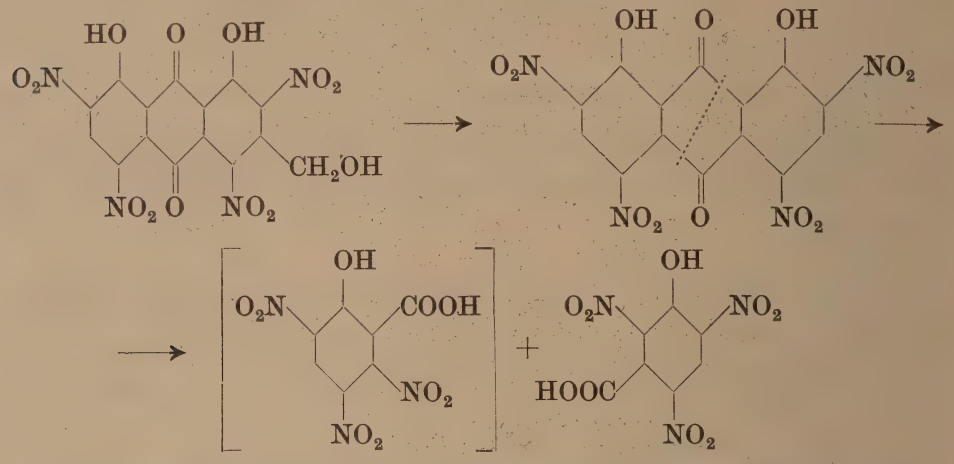
Zahlreicher sind die Spaltprodukte bei der Anthrachinon-2,6- und 2,7-disulfosäure, weil vor dem Zerfall noch Hydroxylierung stattfindet[1]).

Kochende *Salpetersäure* spaltet 1,5-, 2,6- und 1,7-Dioxyanthrachinon nach voraufgehender Nitrierung quantitativ zu 2,4,6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure auf[2]):



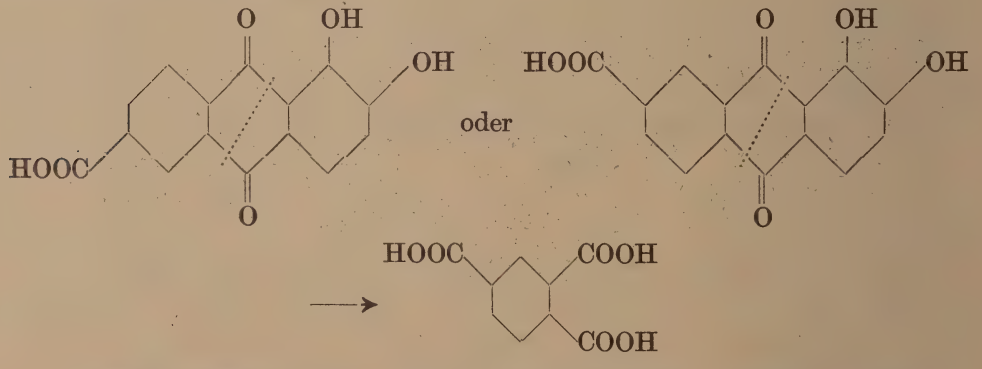
[1]) Offermann, A. **280**, 24 (1894).
[2]) Wolffenstein und Paar, B. **46**, 590 (1913). — Schardinger, B. 8, 1487 (1875).

Aloetinsäure (Tetranitro-aloeemodin) und in noch besserer Ausbeute die Chrysamminsäure (Tetranitro-chrysazin) liefern beim Behandeln mit Salpetersäure dieselbe Trinitro-oxybenzoesäure; die in diesem Fall daneben zu erwartende Trinitro-salicylsäure wurde nicht gefaßt[1]):



Die Konstitution eines aus 1-Chlor-4-methyl-anthrachinon mit Salpetersäure erhaltenen Methyl-nitro-dioxy-anthrachinons bestimmten O. Fischer und Rebsamen[2]) durch Spaltung mit Salpetersäure. Da hierbei Phthalsäure auftrat, mußten sämtliche Substituenten an einem Kern haften. Analog ermittelte Schrobsdorff[3]) die Konstitution des 1-Nitro-hystazarins.

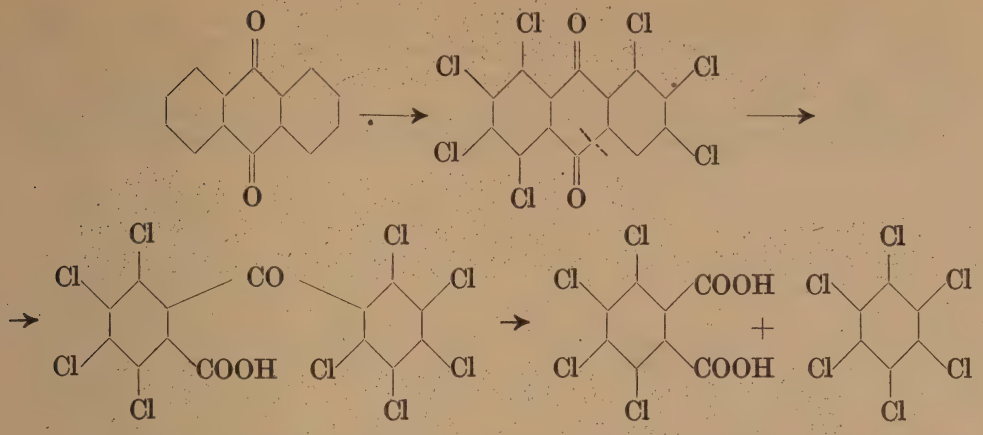
In ähnlicher Weise ließ sich umgekehrt der heteronukleäre Substitutionscharakter der Alizarin-6 oder 7-carbonsäure durch Bildung von Trimellithsäure nachweisen[4]):



Dieselbe Säure gibt 7-Methyl-purpuroxanthin, während 5-Methyl-purpuroxanthin Hemimellithsäure liefert[5]).

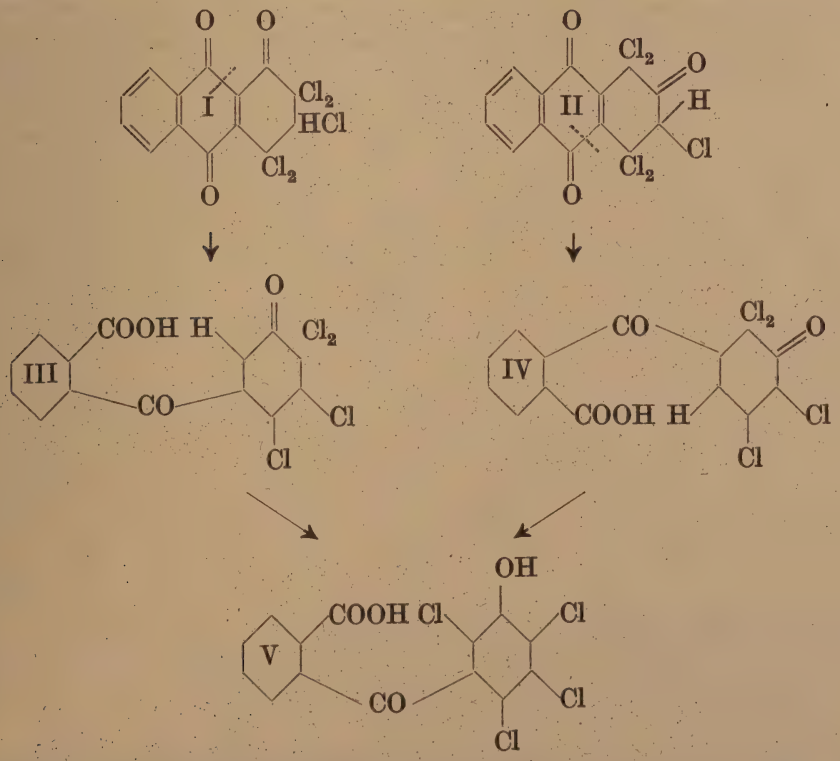
*Halogene.* Antimonpentachlorid chloriert Anthrachinon bis zum Heptachlorderivat, das weiterhin zu Perchlor-benzoyl-benzoesäure und schließlich zu Hexachlorbenzol und Tetrachlor-phthalsäure aufgespalten wird[6]):

[1]) Léger, C. r. **153**, 114 (1911).
[2]) O. Fischer und Rebsamen, B. **47**, 461 (1914).
[3]) Schrobsdorff, B. **36**, 2936 (1903). [4]) Hammerschlag, B. **11**, 88 (1878).
[5]) Schunck und Marchlewski, Soc. **69**, 69 (1896).
[6]) Eckert und Steiner, B. **47**, 2628 (1914); M. **36**, 175, 269 (1915).



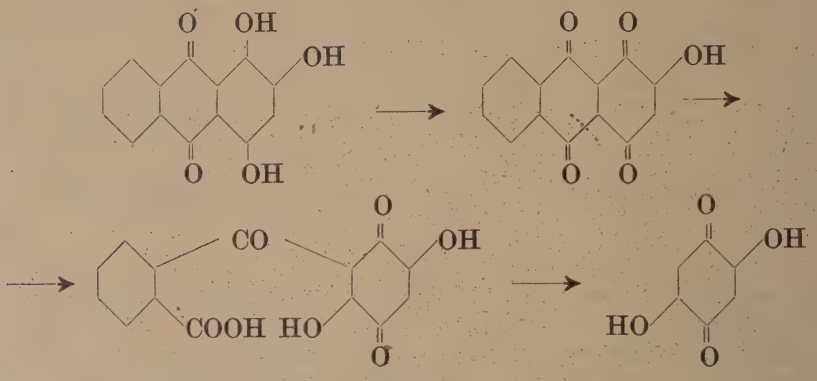
In analoger Weise wird Anthrachinon durch Brom bei höherer Temperatur gespalten.

Das Chlorhydrat von 1-Amino-anthrachinon wird durch erschöpfende Chlorierung in das Derivat eines Dichinons (I) verwandelt, das mit Schwefelsäure erhitzt eine Tetrachlor-oxy-benzoyl-benzoesäure (V), bei höherer Temperatur Phthalsäure und Tetrachlorphenol liefert. 2-Amino-anthrachinon gibt ebenfalls ein Dichinonderivat (II); dieses sowie Verbindung (I) geben bei der Spaltung mit Natriumacetat in Eisessig bei Gegenwart von Chlor schließlich zwei isomere Verbindungen (III und IV), die beide zu der genannten Tetrachlor-oxy-benzoyl-benzoesäure (V) reduziert werden können[1]):



[1]) Friesu. Auffenberg, B. 53, 23 (1920). — Friesu. Hartmann, B. 54, 193 (1921).

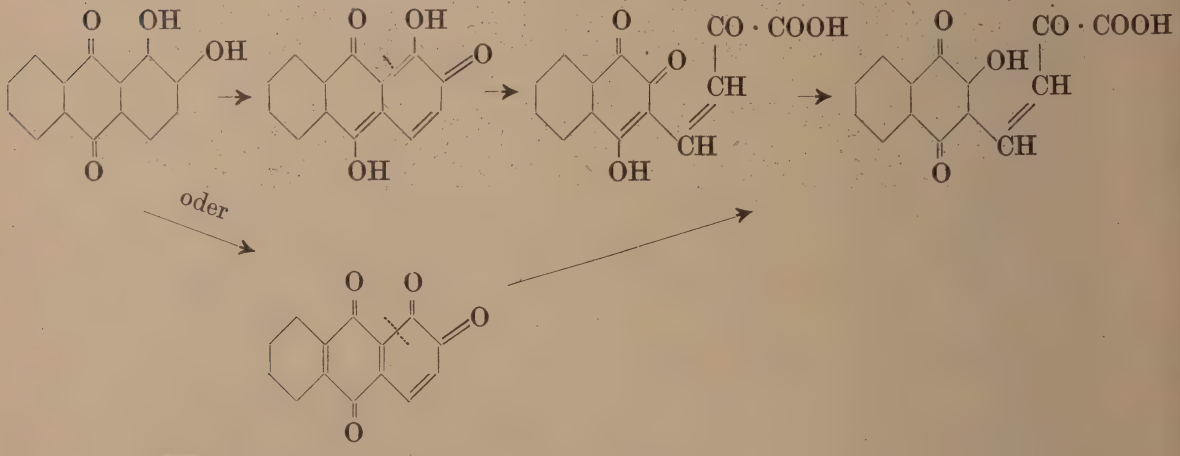
Durch *Oxydation mit alkalischem Kaliumferricyanid* werden Oxyanthrachinone gewöhnlich zu Naphthochinonderivate aufgespalten. Purpurin kann jedoch auch im mittleren Kern gespalten werden, wobei mit 70% Ausbeute 2,5-Dioxy-1,4-benzochinon erhalten wird[1]). Als Zwischenprodukt kann mit Sicherheit ein Oxy-chinizarinchinon angesehen werden:



**b) Spaltung eines Seitenkerns.**

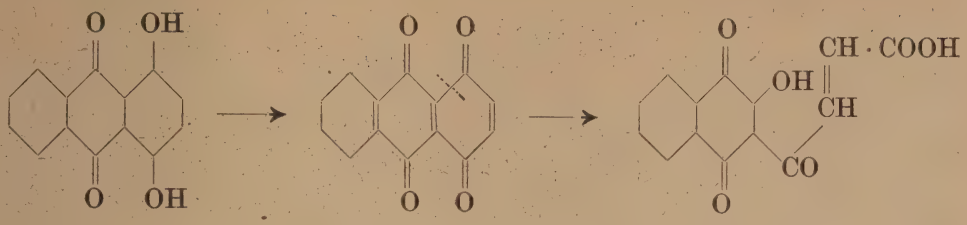
Einige Oxy-anthrachinone lassen sich durch *Oydation mit alkalischem Kaliumferricyanid* zu Naphthochinonderivaten abbauen. Es werden durch dieses Mittel zerstört: Alizarin[2]), Chinizarin[3]), Purpurin[4]), Hystazarin[5]) und Anthragallol[6]). Andere Dioxy-anthrachinone sowie die beiden Monooxyanthrachinone bleiben unangegriffen[7]). Beim Purpurin wird durch alkalisches Ferricyankalium der Mittelkern gespalten; mit alkalischem Hydroperoxyd in Gegenwart von Kobaltoxyd kommt man jedoch auch zu einem Naphthochinonderivat.

Der Abbau verläuft in den einzelnen Fällen etwa folgendermaßen (es sind nicht alle Möglichkeiten erschöpft): Alizarin:

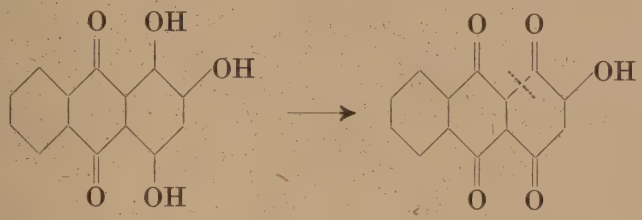


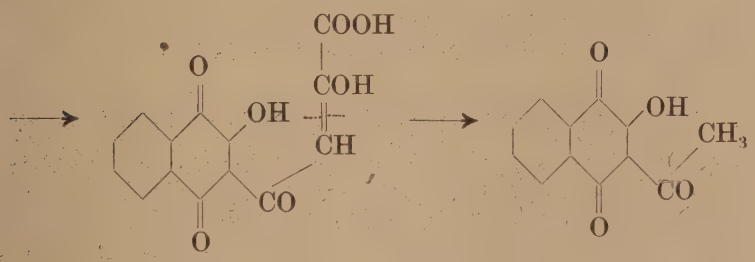
[1]) Scholl und Dahll, B. **57**, 80 (1924).
[2]) Scholl und Zincke, B. **51**, 1419 (1918).
[3]) Scholl, Dahll und Hansgirg, B. **56**, 2548 (1923).
[4]) Dimroth und Schultze, A. **411**, 339 (1916).
[5]) Scholl und Dahll, B. **57**, 80 (1924).
[6]) M. Bamberger und Praetorius, M. **22**, 587 (1901); **23**, 688 (1902).
[7]) Pummerer, B. **47**, 2966 (1914). — Scholl und Dahll, B. **57**, 80 (1924).

Chinizarin:

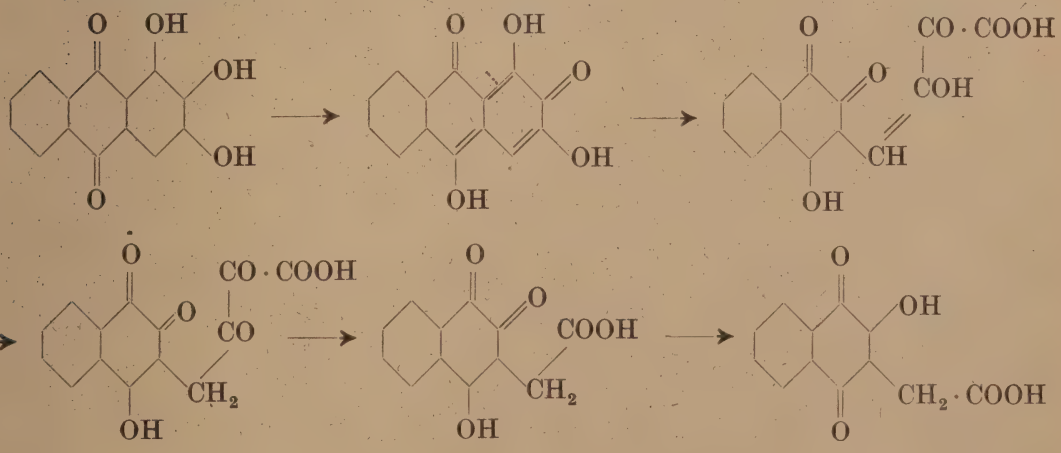


Purpurin:





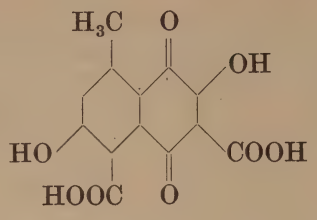
Anthragallol:



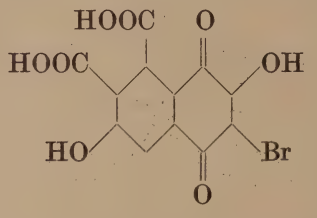
Carminsäure ist auf mehrfache Weise zu Naphthochinonderivaten abgebaut worden: durch Einwirkung von Brom wurde $\beta$-Bromcarmin erhalten[1]), bei vorsichtiger Oxydation mit Permanganat entsteht Carminazarin[2]), bei

[1]) Will und Leymann, B. **18**, 3188 (1885). — Miller und Rhode, B. **26**, 2662 (1893). [2]) Dimroth, B. **42**, 160 (1909).

Oxydation mit Hydroperoxyd in alkalischer Lösung Methyl-dioxy-naphthochinon-dicarbonsäure[1]):




Laccainsäure gibt beim Bromieren β-Bromlaccain:

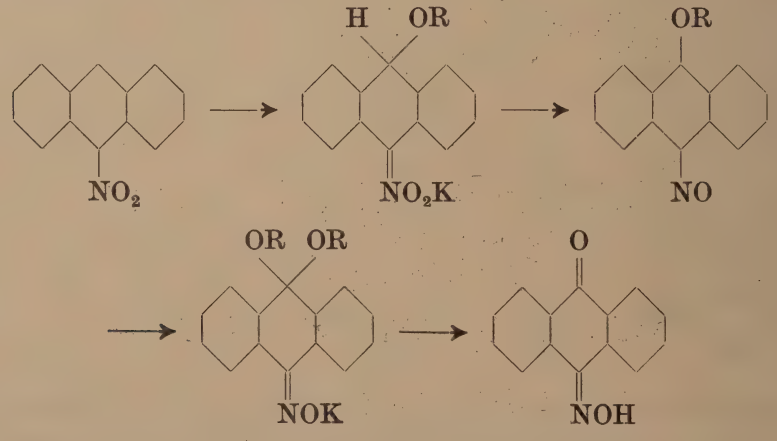



bei der Oxydation mit Hydroperoxyd die Calainsäure[2]).

Über den Abbau von Benzanthrachinonen vgl. S. 611.

## 3. Meso-Derivate des Anthrachinons.

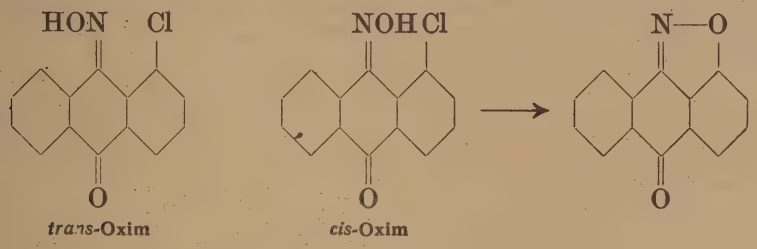
Aus Anthrachinon kann nur schwer ein *Monoxim*, ein *Dioxim* überhaupt nicht erhalten werden. Erst bei ca. 180° tritt Anthrachinon mit Hydroxylamin-chlorhydrat in Gegenwart von Alkohol in Reaktion[3]). Viel leichter entsteht das Oxim aus Dihalogen-anthron mit Hydroxylamin. In fast quantitativer Ausbeute erhält man es, wenn man die durch Kochen von 9-Nitroanthracen mit 7—8%iger methylalkoholischer Kalilauge entstehende Lösung mit Mineralsäuren versetzt. Meisenheimer[4]) deutet die Umwandlung auf folgende Weise:

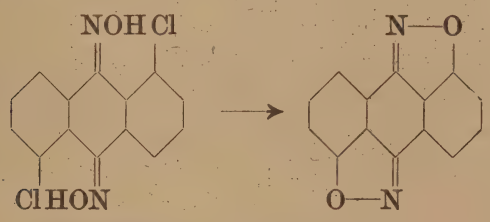



[1]) Dimroth und Weuringh, A. **399**, 1 (1913).
[2]) Dimroth und Goldschmidt, A. **399**, 62 (1913).
[3]) Goldschmidt, B. **16**, 2179 (1883).
[4]) Meisenheimer, A. **323**, 207, 228, 232 (1902).

Das hellgelbe Oxim löst sich mit braunroter Farbe in Alkali und kann aus dieser Lösung schon durch Kohlensäure gefällt werden. Es bildet ein Acetat und Äther[1]).

Einige Oxime sind auch von α-Derivaten des Anthrachinons hergestellt worden[2]), wobei sich eine Reaktionserleichterung durch negativierende Substituenten in α-Stellung bemerkbar machte, gab doch 1-Chlor-anthrachinon ein Dioxim. Hindernd wirkten die positivierende Hydroxyl- und Aminogruppe in α-Stellung. So konnten aus 1,5-Diamino-, aus 1-Chlor-5-amino- und aus 1-Oxy-anthrachinon keine Oxime erhalten werden, 1-Chlor-, 1,5-Dichlor-, 1,5-Dinitro-, 1-Methoxy- und 1,5-Dimethoxy-anthrachinon geben dagegen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Alkohol im Rohr Oxime, das Dichlorderivat sogar ein Dioxim. Diese Oxime scheinen sämtlich in *stereoisomeren* Formen zu existieren, von denen die *cis*-Formen mit Leichtigkeit beim Erhitzen ihrer alkalischen Lösungen Isoxazole geben:




während die *trans*-Formen beständig sind. Beim Dinitro-oxim konnte jedoch keine Abspaltung von salpetriger Säure erzielt werden.

Ein *Phenylhydrazon* und ähnliche Derivate sind meist überhaupt nicht auf direktem Wege zu erhalten, sondern nur aus Anthron, Anthranol, Dihalogen-anthron (vgl. S. 150) und Anthrachinonchloriden.

Das aus Dibromanthron und Phenylhydrazin sich bildende Phenylhydrazon ist identisch mit der beim Kuppeln von Anthranol mit Benzoldiazoniumsalzen entstehenden Verbindung (vgl. S. 202[3])). Ein *Bis-phenylhydrazon* konnten K. H. Meyer und Zahn[4]) aus Anthrachinon-tetrachlorid nicht erhalten, weil dieses Chlorid Phenylhydrazin sofort oxydiert.

Anilin liefert mit dem Tetrachlorid dagegen das *Dianil* des Anthrachinons. Als Dianil hat man wohl auch die Verbindung aufzufassen, die durch Kondensation von Anthrachinon mit Anilin in Gegenwart von Borsäure ent-

[1]) Schunck und Marchlewski, B. 27, 2125 (1894); Soc. 69, 73 (1896). — Meisenheimer, A. 323, 233 (1902).

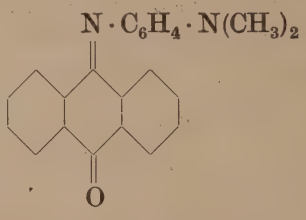
[2]) List, B. 26, 2456 (1898). — Freund und Achenbach, B. 43, 3251 (1910).

[3]) Kaufler und Suchannek, B. 40, 518 (1907).

[4]) K. H. Meyer und Zahn, A. 396, 178 (1913).

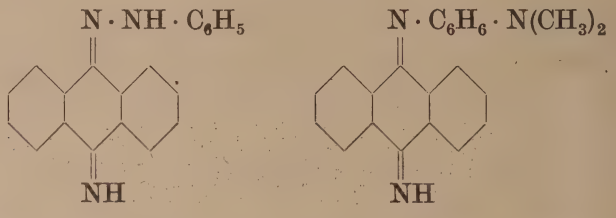
steht[1]). Das *Monoanil* bildet sich bei der Oxydation von *ms*-Anilino-anthron mit alkalischem Ferricyanid[2]).

Das *p-Dimethylamino-anil* des Anthrachinons:

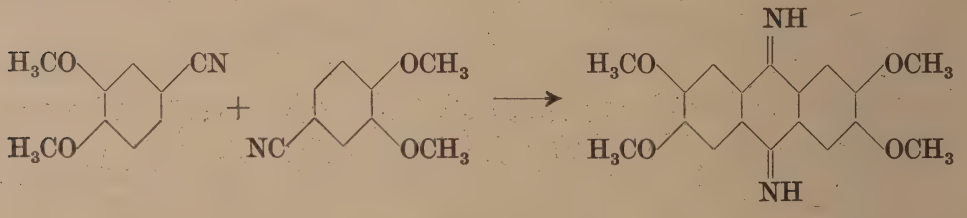


ist aus Anthranol und *p*-Nitroso-dimethylanilin hergestellt worden[3]).

Geht man statt von Anthranol von 9-Anthramin aus, so kann man *ms*-Derivate des *Anthrachinon-imids* erhalten. Kaufler und Suchannek[4]) haben so Verbindungen dargestellt, die sie als Phenylhydrazon und als *p*-Dimethylamino-anil des Anthrachinon-imids auffassen:



*Anthrachinon-diimid* ist noch unbekannt, einige nukleäre Derivate des Diimids hat jedoch Keffler[5]) durch Kondensation gewisser Nitrile mit Chlorsulfonsäure erhalten, nämlich 2,3,6,7-Tetramethoxy-anthrachinon-diimid aus Veratronitril:

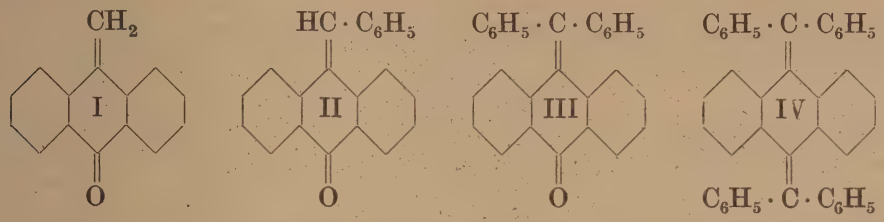


sowie 2,3,6,7-Bis-(methylendioxy)-anthrachinon-diimid und 2,6-Dimethoxy-3,7-diäthoxy-anthrachinon-diimid aus den entsprechenden Nitrilen. Die Diimide sind außerordentlich beständig gegen Oxydation und auch durch langes Kochen mit konzentrierter Salzsäure nicht zu hydrolysieren; methylierbar scheinen sie nicht zu sein. Ihre Basizität ist gering.

Auch *Anthrachinon-methid* und seine Derivate sind meist nicht direkt, sondern aus Anthron und Derivaten zugänglich. Anthrachinon-methid (I) selbst entsteht sehr glatt durch Kondensation von Anthron mit Formalde-

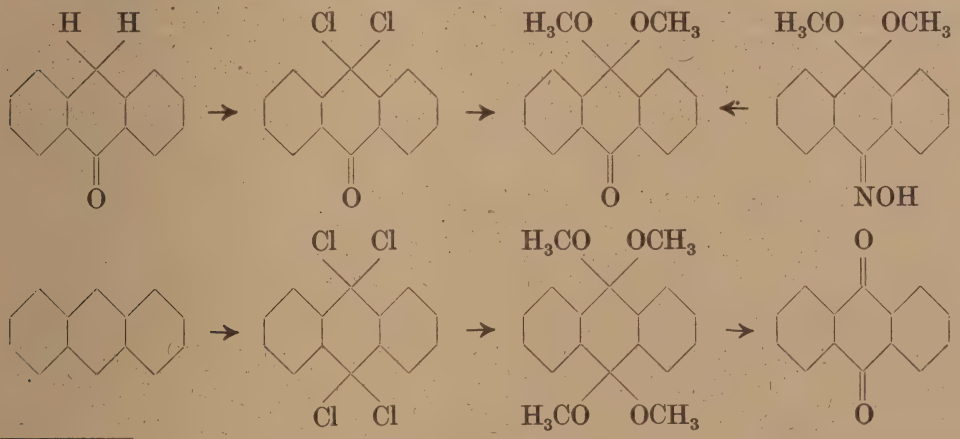
[1]) Bayer, D.R.P. 148079 (1902); Frdl. 7, 164.
[2]) K. H. Meyer und Sander, A. 396, 147.
[3]) Kaufler und Suchannek, B. 40, 518 (1907).
[4]) Kaufler und Suchannek, B. 40, 518 (1907).
[5]) Keffler, Soc. 119, 1476 (1921).

hyd[1]), sein Phenylderivat (II) durch Wasserabspaltung aus Benzyl-oxanthron[2]), das Diphenylderivat (III) durch Kondensation von Anthron mit Benzophenonchlorid[3]). Nur ein *Bis-(diphenylmethid)* (IV) scheint, wenn auch nur in geringer Menge, direkt aus Anthrachinon und Diphenylketen entstehen zu können[4]).




Dieselbe Verbindung (IV) erhielt Padova[5]) aus 9,10-Dihydro-anthracen und Benzophenonchlorid.

*Anthrachinon-dichlorid* entsteht glatt beim Chlorieren von Anthron[6]). *Anthrachinon-tetrachlorid* ist gleichfalls leicht in größerer Menge zugänglich durch Chlorieren von Anthracen in Chloroform oder Tetrachloräthan unter Kühlung[7]). Das Tetrachlorid setzt aus Kaliumjodidlösung Jod in Freiheit. Beim Sieden mit Methylalkohol geht es leicht in *Anthrachinon-tetramethylacetal* über, eine sehr unbeständige Verbindung, die durch heißen, ganz schwach säurehaltigen Alkohol rasch zu Anthrachinon zersetzt wird[8]). Das *Dimethylacetal* ist analog aus Anthrachinon-dichlorid erhältlich, außerdem auch noch durch Einwirkung alkalischer Ferricyanidlösungen auf *Anthrachinon-dimethylacetal-oxim*[9]). Diese Verbindung erhielt Meisenheimer, als er die durch Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge auf 9-Nitroanthracen entstandene Lösung mit Kohlensäure ansäuerte, während ja Mineralsäuren (vgl. oben) gleich Anthrachinon-oxim fällen.




[1]) K. H. Meyer und Sander, A. **420**, 134 (1920).

[2]) Levi, B. **18**, 2152 (1885). — Bach, B. **23**, 1567 (1890). — Haller und Padova, C. r. **141**, 857 (1905). [3]) Padova, C. r. **143**, 121 (1906); C. r. **149**, 217 (1909).

[4]) Staudinger, B. **41**, 1362 (1908). [5]) Padova, C. r. **148**, 290 (1909).

[6]) Goldmann, B. **20**, 2436 (1887); B. **21**, 1176 (1888). — Thörner und Zincke, B. **10**, 1477 (1877).

[7]) Höchst, D.R.P. 283106 (1912); Frdl. **12**, 399. — K. H. Meyer und Zahn, A. **396**, 178 (1913). [8]) K. H. Meyer und Zahn, A. **396**, 178 (1913).

[9]) Meisenheimer, A. **323**, 231 (1902).

## Tabelle 31.

### Die drei Anthrachinone und ihre meso-Derivate.

| | Schmelzpunkt | Farbe | Autor |
|---|---|---|---|
| 1,2-Anthrachinon | 185—190° (Zers.) | orange | Dienel, B. **39**, 930. — Lagodzinski, A. **342**, 83 |
| 1,4-Anthrachinon | 218° (Zers.) | gelb | Pisovschi, B. **41**, 1436 |
| | 206° (Zers.) | | Dienel, B. **39**, 931. — Haslinger, B. **39**, 3537 |
| 9,10-Anthrachinon | 286° (korr.) | blaßgelb | Philippi, M. **33**, 373. — Kempf, J. pr. [2] **78**, 257 |
| 1,2-Diacetoxy-anthracen | 145° | gelb | Lagodzinski, A. **342**, 88 |
| 1,4-Diacetoxy-anthracen | 169° | farblos | Haslinger, B. **39**, 3537 |
| 9,10-Diacetoxy-anthracen | 260° (Zers.) | farblos | Liebermann, A. **212**, 66. — K. H. Meyer, A. **379**, 67 |
| 1,2-Anthrachinon-1-oxim | Zers. 188° | orange bis braun | Lagodzinski, A. **342**, 69 |
| 1,2-Anthrachinon-2-oxim | Zers. 200° | orange bis braunrot | Dienel, B. **39**, 927 |
| 1,4-Anthrachinon-1-oxim | 233° (Zers.) | hellbraun | Dienel, B. **39**, 928 |
| 9,10-Anthrachinon-dichlorid | 132—134° | farblos | Goldmann B. **20**, 2436. |
| | 132—133° | | Thörner u. Zincke, B. **10**, 1477 |
| 9,10-Anthrachinon-tetrachlorid | 180° | farblos | Höchst, D.R.P. 283106 |
| | 170° | | K. H. Meyer u. Zahn, A. **396**, 178 |
| 9,10-Anthrachinon-dimethylacetal | 129° | farblos | Meisenheimer, A. **323**, 232. — K. H. Meyer u. Zahn, A. **396**, 180 |
| 9,10-Anthrachinon-tetramethylacetal | 161—162° | farblos | K. H. Meyer u. Zahn, A. **396**, 179 |
| 9,10-Anthrachinon-dimethylacetal-oxim | 171° | farblos | Meisenheimer, A. **323**, 227 |
| 9,10-Anthrachinon-oxim | 224° (Zers.) | hellgelb | Schunck u. Marchlewski, B. **27**, 2125. — Perkin, Soc. **59**, 664 |
| 9,10-Anthrachinon-phenylhydrazon | 182—183° | braunrot | Kaufler u. Suchannek, B. **40**, 518 |
| 9,10-Anthrachinon-methyl-phenylhydrazon | 147—148° | dunkelrot | K. H. Meyer u. Zahn, A. **396**, 163 |
| 9,10-Anthrachinon-benzoyl-phenylhydrazon | 172—173° | orangegelb | K. H. Meyer u. Zahn, A. **396**, 162 |
| 9,10-Anthrachinon-imid-phenylhydrazon | 182—184° | hellbraun | Kaufler u. Suchannek, B. **40**, 518 |
| 9,10-Anthrachinon-anil | 123—124° | rot | K. H. Meyer u. Sander, A. **396**, 147 |
| 9,10-Anthrachinon-dianil | 201—202° | goldgelb | K. H. Meyer u. Zahn, A. **396**, 179 |
| 9,10-Anthrachinon-*p*-dimethylaminoanil | 138—139° | schwarzblau | Kaufler u. Suchannek, B. **40**, 518 |
| 9,10-Anthrachinon-imid-*p*-dimethylaminoanil | 118—124° | schwarz | Kaufler u. Suchannek, B. **40**, 518 |
| 9,10-Anthrachinon-$\beta$-naphthylimid | 167—168° | dunkelrot | K. H. Meyer u. Sander, A. **396**, 149 |
| 9,10-Anthrachinon-methid (Methylen-anthron) | 148° | hellgelb | K. H. Meyer, A. **420**, 134 |

## 4. Hydride des Anthrachinons.

**Darstellung.** Hydrierte Anthrachinone sind erst in letzter Zeit bekannt geworden. Man hat zwei Wege zur Verfügung, um *vom Anthrachinon* zu seinen Hydriden zu gelangen:

1. Die katalytische Reduktion des Anthrachinons in Gegenwart *kolloiden Platins* oder die Druckhydrierung in Gegenwart von *Nickel* zu hydrierten *Anthrahydrochinonen*, die sich sehr leicht und glatt zu den Chinonen oxydieren lassen,
2. die Druckhydrierung in Gegenwart von *Nickel* zu hydrierten *Anthranolen*, die ebenfalls leicht zu den Chinonen zu oxydieren sind.

Tethracenchinon kann auch *vom Anthracen* aus über Tethracen oder Octhracen dargestellt werden.

Die Hydrierung des Anthrachinons mit kolloidem Platin und Wasserstoff[1]) liefert *in neutraler Lösung* Tetrahydro-anthrahydrochinon; nach Aufnahme dreier Mole Wasserstoff läßt die Hydrierung so stark nach, daß man bequem unterbrechen kann. Arbeitet man in Gegenwart von *Salzsäure*, so kann man je nach den angewandten Mengen Platin und Säure das Hexa- oder das Oktahydrid erhalten. Die hydrierten Anthrahydrochinone sind weiße, in feuchtem Zustande sehr zersetzliche, trocken haltbarere Substanzen, die sich, in Aceton oder Benzol gelöst, durch eingeblasene Luft glatt zu den hydrierten Chinonen oxydieren lassen. Beim Oktahydro-anthrachinon beträgt die Ausbeute 90%, berechnet auf Anthrachinon.

In gleicher Weise lassen sich die Oktahydride des 2-Methyl- und des 2-Amino-anthrachinons herstellen.

Der zweite Weg zur Darstellung der hydrierten Chinone führt über die hydrierten Anthranole, die v. Braun und Bayer[2]) durch Druckhydrierung in Gegenwart von Nickel gewonnen haben. Führt man dem Anthrachinon in Dekalinlösung bei 170° Wasserstoff zu, bis 8 Grammatome davon aufgenommen sind, so entsteht Tetrahydro-anthranol in einer Ausbeute von 70%, daneben Oktahydro-anthranol, Anthracen und seine Hydride. Es lassen sich auch weitere 4 Grammatome Wasserstoff zur Absorption bringen und so Oktahydro-anthranol darstellen. Chromsäure oxydiert diese Anthranole zu den Chinonen; die Oxydation verläuft aber anscheinend nicht so glatt wie die der Anthrahydrochinone.

Durch Herabsetzung des Druckes wie der Temperatur kann jedoch auch bei Hydrierung mit Nickelkatalysator die Bildung der Anthranole weitgehend zurückgedrängt werden. Es entstehen dann dafür die hydrierten Anthrahydrochinone, die sich so leicht zu den hydrierten Anthrachinonen oxydieren, daß diese bereits bei der Aufarbeitung direkt erhalten werden, sicher ein sehr bequemer Weg zu den hydrierten Anthrachinonen[3]).

Unter 50 Atm. Wasserstoff-Druck nimmt in Dekalin gelöstes Anthrachinon bereits bei 75° Wasserstoff auf und liefert fast ausschließlich Tetrahydro-anthrachinon, bei 90° das Hexahydro-Derivat, bei 150° das Oktahydro-Derivat, allerdings neben 30% des Oktahydro-anthranols. Setzt man aber

[1]) Skita, B. 58, 2685 (1925).
[2]) v. Braun und Bayer, B. 58, 2667 (1925).
[3]) Skita, B. 60, 2522 (1927).

die Temperatur auf 130° herab, so sinkt die Menge des Anthranols auf 15%, geht man dann auch noch mit dem Druck auf 25 Atm. herunter, so werden gar nur 10% an Oktahydro-anthranol erhalten, während die Ausbeuten an Oktahydro-anthrachinon in demselben Maße steigen.

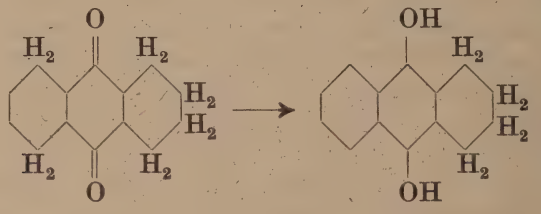
Die Hydrierung homologer Anthrachinone verläuft unter den Bedingungen, die v. Braun und Bayer anwenden, ganz analog der Hydrierung des Anthrachinons selbst: es entsteht also zunächst das Anthranol, welches zuerst tetrahydriert, dann oktahydriert wird, und als Endprodukt erscheint das oktahydrierte Anthracenderivat[1]).

Bei den α-alkylierten Anthrachinonen scheint ausschließlich der substituierte Kern die ersten vier Wasserstoffatome aufzunehmen, während beim 2-Methyl-anthrachinon der methyl-freie wie der methylierte Kern mit gleicher Leichtigkeit hydriert werden können. Einheitlich sind in allen Fällen natürlich die oktahydrierten Chinone.

Aus Hydriden des Anthracens durch Oxydation hat Godchot[2]) als erster Tetrahydro-anthrachinon gewonnen. Er erhielt aus Tetra- wie aus Oktahydro-anthracen dieselbe Dioxyverbindung, die aber erst Schroeter[3]) als Tethracen-chinon erkannte.

**Eigenschaften.** Die hydrierten Chinone sind gelbe, bei Anwesenheit auxochromer Gruppen auch tiefer gefärbte Substanzen, die durch Zink und Eisessig oder Stannochlorid und Salzsäure in Alkohol wieder zu den hydrierten Hydrochinonen reduziert werden.

Eine interessante Umwandlung erleiden Tetra- und Hexahydro-anthrachinon beim Kochen mit Acetanhydrid (und Natriumacetat[4])): es wandern dabei zwei Wasserstoffatome aus dem Seitenkern in den Mittelkern, wo sie Reduktion zum Hydrochinon bewirken, das sofort acetyliert und damit stabilisiert wird:

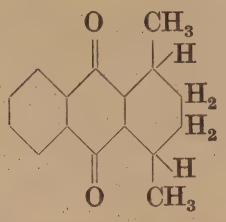


**Konstitution.** Im *Oktahydro-anthrachinon* liegt zweifelsohne die Perhydroverbindung vor; die *Tetrahydroverbindungen* von Skita, v. Braun und Bayer und von Schroeter sind identisch und mit Sicherheit das *1,2,3,4-Tetrahydrid*. Für das *Hexahydro-anthrachinon* stehen drei Möglichkeiten offen, von denen aber die eines *1,2,3;4,5,8-Derivates* wegen des leichten Abwanderns zweier Wasserstoffatome in den Mittelkern die größte Wahrscheinlichkeit besitzt.

---

[1]) v. Braun, Bayer und Fieser, A. 459, 287 (1927).
[2]) Godchot, C. r. 140, 250 (1905); Bl. [4] 1, 701, 710, 719 (1907).
[3]) Schroeter, B. 57, 2003 (1924).
[4]) Godchot, Bl. [4] 1, 719 (1907). — Schroeter, B. 57, 2012 (1924). — Skita, B. 58, 2685 (1925).

Die Konstitution des Tetrahydro-1,4-dimethyl-anthrachinons



läßt sich durch den Abbau zu Phthalsäure beweisen. Läge das isomere Tetrahydrid (mit methylfreiem hydriertem Kern) vor, so müßte der Abbau Prehnitsäure liefern.

Wenn man Tetrahydro-anthrachinon reduziert und acetyliert, so entsteht nicht Tetrahydro-anthrahydrochinon-diacetat, sondern ein Hexahydro-anthrahydrochinon-diacetat, welches isomer ist mit dem Produkt aus Hexahydro-anthrachinon[1]). Da ersteres bei der Oxydation ausschließlich wieder Tetrahydro-anthrachinon liefert, liegt in ihm das 1,2,3,4,9,10-Hexahydrid vor:

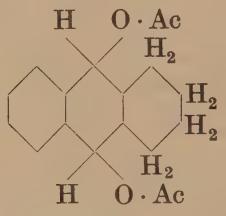


Tabelle 32.

**Hydride des Anthrachinons.**

| | Schmelzpunkt | | | Autor |
|---|---|---|---|---|
| | des Chinons | des Hydrochinons | des Hydrochinon-diacetates | |
| Tetrahydro-anthrachinon | 159—160° | 208—216° (Zers.) | 204—206° | Skita, B. 60, 2526 |
| | 158° | | | Skita, B. 58, 2685 |
| | 154° | | | v. Braun u. Bayer, B. 58, 2667 |
| | 156—158° | | | Schroeter, B. 57, 2003 |
| | 158,5° | | | Godchot, C. r. 140, 250 |
| Hexahydro-anthrachinon | 175° | | 215—216° | Skita, B. 60, 2526 |
| | 170° | 229—230° | 209° | Skita, B. 58, 2685 |
| Oktahydro-anthrachinon | 183—184° | 242° | 224° | Skita, B. 58, 2685 |
| | 182° | 234—236° | | v. Braun u. Bayer, B. 58, 2667 |
| 1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-anthrachinon | 107—109° | — | — | v. Braun, Bayer u. Fieser, A. 459, 297 |
| 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-dimethyl-anthrachinon | 75° | — | — | v. Braun, Bayer u. Fieser, A. 459, 294 |
| Oktahydro-2-methyl-anthrachinon | 158—159° | 193° | — | Skita, B. 58, 2685 |
| | 155° | — | — | v. Braun, Bayer u. Fieser, A. 459, 298 |
| Oktahydro-2-amino-anthrachinon | 140—145° | — | — | Skita, B. 58, 2685 |

[1]) Skita, B. 58, 2685 (1925).

## 5. Homologe des Anthrachinons.

Viele Angaben über Anthrachinonhomologe finden sich in dem Kapitel: Anthracenhomologe (S. 69). Besonders bezüglich der Konstitutionsprobleme und ihrer teilweisen Lösung muß auf das genannte ausführliche Kapitel verwiesen werden.

### a) Darstellung.

Sie kann erfolgen:

1. durch Phthalsäuresynthese (mit Benzoyl-benzoesäuren oder Benzylbenzoesäuren als Zwischenprodukten),
2. durch Oxydation von Anthracenhomologen,
3. nach speziellen Methoden.

1. Es bietet keine Schwierigkeiten, durch *Phthalsäuresynthese* Anthrachinonhomologe aus Benzolhomologen zu gewinnen, die Bildung der homologen Benzoyl-benzoesäuren ist sogar infolge der erhöhten Reaktivität der Benzolhomologen erleichtert. Durch Phthalsäuresynthese sind dargestellt worden: 2-Methyl-[1]), 2-Äthyl-, 2-Propyl-, 2-Isopropyl-anthrachinon[2]), 1,2-[3]), 1,3-[4]), 1,4-[5]), 2,3-Dimethyl-[6]) und 1-Methyl-4-isopropyl-anthrachinon[7]), von den Dimethylderivaten also nur homonukleäre. Vgl. auch S. 238 über diese Synthese.

2. Durch *Oxydation* sind vorzugsweise die heteronukleären Polymethylanthrachinone dargestellt worden; die Angaben über Schmelzpunkte und Einheitlichkeit der Präparate sind jedoch mit großem Vorbehalt aufzunehmen. Über die Schwierigkeiten der Trennung und Konstitutionsbestimmung vgl. auch S. 74ff. Als Oxydationsmittel wird vorwiegend Chromsäure gebraucht, die aber mit Vorsicht anzuwenden ist, am besten in berechneter Menge, um die Bildung von Anthrachinoncarbonsäuren zu vermeiden.

2-Methyl-anthrachinon kann aus technischem Anthrachinon abgetrennt werden, wenn das zur Oxydation verwandte Anthracen 2-Methyl-anthracen enthielt[8]).

3. Nach *speziellen Methoden* sind erhalten worden: 1,3,5,7-Tetramethylanthrachinon, das Seer[9]) aus Mesitylensäurechlorid und Aluminiumchlorid, also durch wahre Friedel-Craftssche Reaktion darstellte:

---

[1]) Friedel und Crafts, A. ch. [6] **14**, 446 (1888). — Elbs, J. pr. [2] **41**, 4 (1890). — Limpricht, A. **299**, 300 (1898). — Gresly, A. **234**, 239 (1886). — Limpricht und Wiegand, A. **311**, 181 (1900). — Heller und Schülke, B. **41**, 3627 (1908).

[2]) Scholl, Potschiwauscheg und Lenko, M. **32**, 687 (1911).

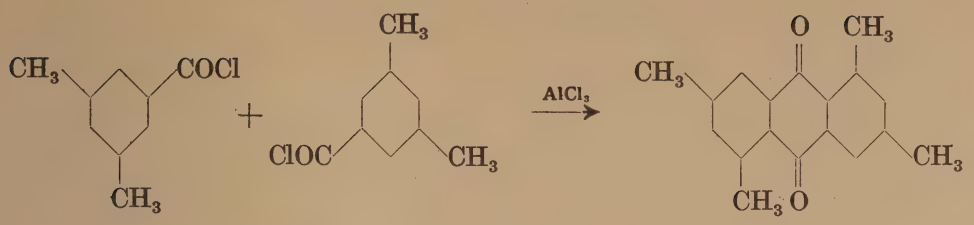
[3]) Fairbourne, Soc. **119**, 1573 (1921).

[4]) F. Meyer, B. **15**, 636 (1882). — Gresly, A. **234**, 238 (1886). — Elbs, J. pr. [2] **41**, 13 (1890). — Elbs und Günther, B. **20**, 1364 (1887). — Scholl, B. **43**, 353 (1910).

[5]) Gresly, A. **234**, 238 (1886). — Elbs, J. pr. [2] **41**, 27 (1890). — Heller, B. **43**, 2892 (1910).

[6]) F. Meyer, B. **15**, 636 (1882). — Elbs, J. pr. [2] **41**, 6 (1890). — Heller, B. **43**, 353 (1910). [7]) Phillips, Am. Soc. **46**, 2533 (1924).

[8]) Wachendorff und Zincke, B. **10**, 1485 (1877). — Börnstein, B. **15**, 1821 (1882). — Römer und Link, B. **16**, 695 (1883). [9]) Seer, M. **33**, 33 (1912).




und 1-Methyl-anthrachinon, das nach Ullmann und Minajeff[1]) mit 78% Ausbeute erhalten wird, wenn man das durch Phthalsäuresynthese leicht zugängliche 1-Chlor-4-methyl-anthrachinon in Nitrobenzol mit Kaliumacetat und wenig Naturkupfer C kocht. Auch O. Fischer und Sapper[2]), die das Chinon durch Oxydation aus dem von ihnen zuerst dargestellten 1-Methyl-anthracen darstellten, hatten als Ausgangsmaterial gleichfalls 1-Chlor-4-methyl-anthrachinon benutzt.

### b) Eigenschaften.

Die Homologen des Anthrachinons schließen sich in ihren Eigenschaften der Muttersubstanz eng an. Ihre leichte *Oxydierbarkeit zu Säuren* wurde schon erwähnt; am besten bewirkt man diese Oxydation im Kleinen durch Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,1) im Rohr bei 200—230° (Elbs) (vgl. S. 492). Die homologen Anthrachinone lassen sich verhältnismäßig leicht in der Seitenkette *halogenieren*, können aber auch unter bestimmten Bedingungen vorwiegend im Kern halogeniert werden (vgl. S. 275). $\omega$-Dihalogenmethyl-anthrachinone besitzen Bedeutung als Zwischenprodukte für die Gewinnung von Aldehyden und anderen Produkten. Über die *Hydrierung* vgl. S. 264.

$\alpha$-ständige Methylgruppen wirken hindernd auf die Reduzierbarkeit der Chinoncarbonyle. So gibt 1,3,5,7-Tetramethyl-anthrachinon nicht die Liebermannsche Anthrachinonreaktion und ist auch nicht einmal mit alkalischem Hydrosulfit verküpbar[3]). Immerhin kann 1-Methyl-anthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak zum 1-Methyl-9,10-dihydro-anthranol reduziert werden, das aber nur geringe Tendenz zur Abspaltung von Wasser zeigt, wahrscheinlich infolge sterischer Hinderung durch die Methylgruppe[4]).

Als besondere Eigenschaft der Methyl-anthrachinone ist ihre *Lichtempfindlichkeit* hervorzuheben. Diese ist allen Methyl-anthrachinonen, $\alpha$- wie $\beta$-Derivaten, in mehr oder minder hohem Maße eigen. Die stärkste Empfindlichkeit zeigt 1-Methyl-4-chlor-anthrachinon, geringere schon die beiden Monomethyl-anthrachinone, noch geringere Dimethyl-anthrachinone. Nach Schaarschmidt und Kasai[5]) scheint es sich bei den durch mehrstündige Belichtung mit einer Jaenicke-Lampe entstehenden braunen Körpern nur um chinoide Formen zu handeln, Eckert[6]) konnte jedoch zeigen, daß 2-Methyl-anthrachinon und 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon durch mehrmonatige

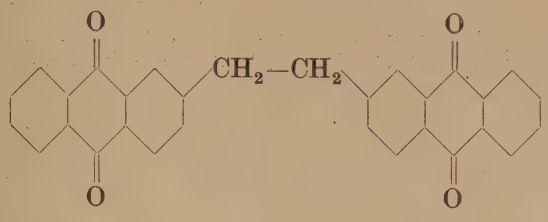
[1]) Ullmann und Minajeff, B. 45, 687 (1912).
[2]) O. Fischer und Sapper, J. pr. [2] 83, 201 (1911).
[3]) Seer, M. 33, 33 (1912).
[4]) v. Braun und Bayer, B. 59, 914 (1926).
[5]) Schaarschmidt und Kasai, B. 57, 1671 (1924).
[6]) Eckert, B. 58, 313 (1925).

## Tabelle 33. Homologe des Anthrachinons.

| | Schmelzpunkt | Bildungsweisen[1]) | Autor |
|---|---|---|---|
| 1-Methyl-a. | 170—171° | 2 | O. Fischer u. Sapper, J. pr. [2] **83**, 201 |
| | 171—172° | 3 aus 1-Methyl-4-chloranthrachinon + Cu | Ullmann u. Minajeff, B. **45**, 687 |
| 2-Methyl-a. | 182—183° (korr.) | | Kempf, J. pr. [2] **78**, 257 |
| | 177—179° | 2 | Wachendorff u. Zincke, B. **10**, 1485 |
| | 177° | 2 | Römer u. Link, B. **16**, 695. — Perkin u. Cope, Soc. **65**, 834 |
| | 176—177° | 1 aus 2-*p*-Toluylbenzoesäure | Elbs, J. pr. [2] **41**, 4 |
| | 175—176° | 2 | Börnstein, B. **15**, 1821 |
| | 175° | 1 aus 2-*p*-Toluylbenzoesäure | Gresly, A. **234**, 239. — O. Fischer, J. pr. [2] **79**, 560 |
| 2-Äthyl-a. | 108° | 1 über das Anthron | Scholl, Potschiwauscheg u. Lenko, M. **32**, 687 |
| 2-Propyl-a. | 98—99° | 1 über das Anthron | Scholl, Potschiwauscheg u. Lenko, M. **32**, 687 |
| 2-Isopropyl-a. | 44—45° | 1 über das Anthron | Scholl, Potschiwauscheg u. Lenko, M. **32**, 687 |
| 1,2-Dimethyl-a. | 150° | 1 aus 3,4-Dimethylbenzoyl-2-benzoesäure | Fairbourne, Soc. **119**, 1573 |
| 1,3-Dimethyl-a. | 180° | 1 aus 2,4-Dimethylbenzoyl-2-benzoesäure | Gresly, A. **234**, 240 |
| | 162° | | Elbs u. Günther, B. **20**, 1364 |
| 1,4-Dimethyl-a. | 140—141° | 1 aus 2,5-Dimethylbenzoyl-2-benzoesäure | Heller, B. **43**, 2892 |
| | 140° | | v. Braun u. Bayer, B. **59**, 914 |
| | 118—119° | | Elbs, J. pr. [2] **41**, 27 |
| | 118° | | Gresly, A. **234**, 238 |
| 1,6 od. 1,7-Dimethyl-a. | 169° | 2 | Lavaux, A. ch. [8] **21**, 132 |
| 2,3-Dimethyl-a. | 208° | 1 aus 3,4-Dimethylbenzoyl-2-benzoesäure | Fairbourne, Soc. **119**, 1573 |
| | 205—206° | | Heller, B. **43**, 2891 |
| | 200° | | Limpricht u. Martens, A. **312**, 103 |
| | 183° | | Elbs, J. pr. [2] **41**, 6 |
| 2,6-Dimethyl-a. | 239° | 2 | Flumiani, M. **45**, 43 |
| | 236,5° | | Lavaux, A. ch. [8] **21**, 138 |
| | 236° | | Anschütz, A. **235**, 319 |
| | 235—236° | | Seer, M. **32**, 147 |
| 1,3-Diäthyl-a. | 83—85° | 1 aus Diäthylbenzoyl-*o*-benzoesäure | Quayle u. Reid, Am. Soc. **47**, 2357 |
| 1-Methyl-4-isopropyl-a. | 113,8° (korr.) | 1 | Phillips, Am. Soc. **46**, 2533 |
| 1,2,4-Trimethyl-a. | 162—163° | 1 aus 2,3,5-Trimethylbenzoyl-2-benzoesäure | Elbs, J. pr. [2] **41**, 123 |
| | 161° | | Gresly, A. **234**, 241 |
| 1,3,6-Trimethyl-a. | 190° | 2 | Elbs, J. pr. [2] **41**, 143 |
| 1,4,6-Trimethyl-a. | 184° | 2 | Elbs, J. pr. [2] **41**, 141 |
| 1,3,5,7-Tetramethyl-a. | 235° | 3 aus Mesitylensäurechlorid | Seer, M. **33**, 33 |
| | 206° | 2 | Friedel u. Crafts, A. ch. [6] **11**, 268 |
| 1,3,6,8-Tetramethyl-a. | 300° | 2 | Anschütz, A. **235**, 174 |
| | 228—230° | | Dewar u. Jones, Soc. **85**, 217 |

[1]) 1: Phthalsäuresynthese. 2: Oxydation des Anthracenhomologen. 3: Spezielle Methoden.

Besonnung in Eisessiglösung teils die Carbonsäuren, teils neue Verbindungen liefern, die vielleicht die Dianthrachinonyl-äthane sind:



*2-Methyl-anthrachinon*, das wichtigste der Homologen des Anthrachinons, die im allgemeinen kaum von Interesse sind, wird durch Phthalsäuresynthese aus Phthalanhydrid und Toluol dargestellt. Es ist Ausgangsmaterial für Anthrachinon-2-carbonsäure, Pseudopurpurin, Anthraflavon, Cibanonfarbstoffe und das wichtige Pyranthron.

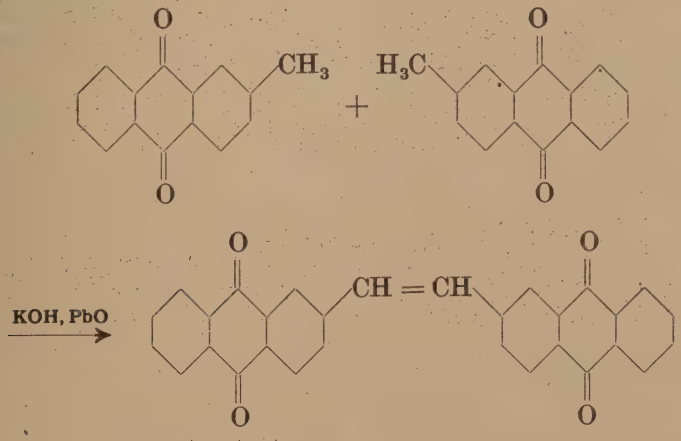
Beim Erhitzen mit Ätzkali und Alkohol bei 150—170° gibt es Anthraflavon[1]). Wie Anthrachinon läßt sich 2-Methyl-anthrachinon zum Oktahydrochinon hydrieren[2]).

## 6. Dianthrachinonyl-äthane, -äthylene und -acetylene.

(Diphthaloyl-stilbene und -tolane.)

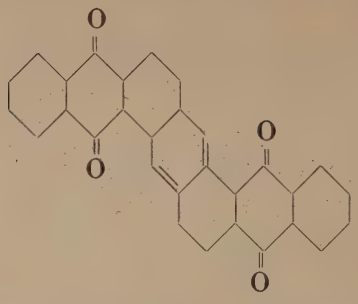
**Darstellung.** Die Verbindungen dieser Gruppe, der *Anthraflavongruppe*, werden aus β-Methyl-anthrachinonen gewonnen, indem zwei Moleküle unter Bildung einer Äthylen- oder Acetylenbindung vereinigt werden, und zwar entweder durch Abspaltung von Halogen aus den ω-Bromderivaten oder durch Oxydation der Methyl-anthrachinone in der *Alkalischmelze*.

Letztgenannte Methode ist die ältere, sie führte zunächst zu dem einfachsten Vertreter, dem 2,2'-Dianthrachinonyl-äthylen (Diphthaloyl-stilben) oder Anthraflavon[3]):

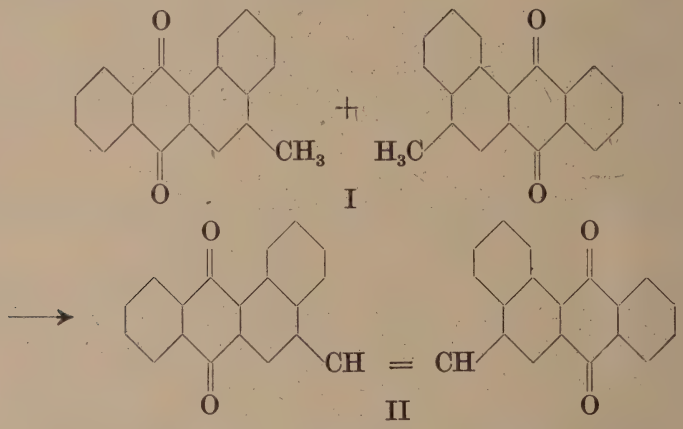



dem man früher cyclische Struktur zuschrieb:

[1]) Bad., D.R.P. 179893 (1905); Frdl. 8, 357; 199756 (1905); Frdl. 9, 793.
[2]) Skita, B. 58, 2685 (1925).
[3]) Bad., D.R.P. 199756 (1905); Frdl. 9, 793. — Bohn, B. 43, 1001 (1910).

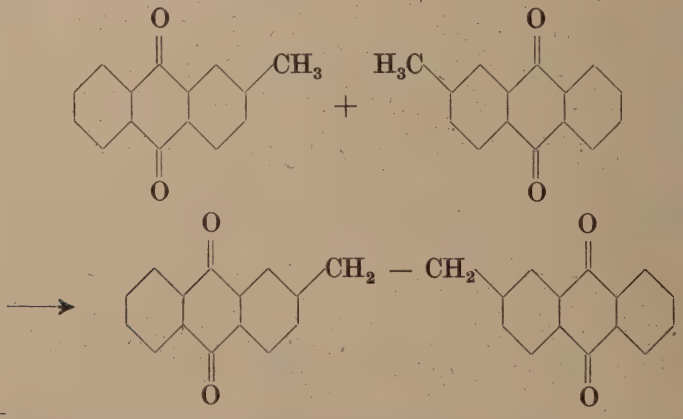


welche Formel aber jetzt widerlegt ist. Es ist zweckmäßig, der Schmelze ein Oxydationsmittel wie Bleioxyd zuzusetzen. Durch Kalischmelze in Gegenwart von Alkohol und etwas Kaliumacetat wurde auch 1,2,1′,2′-Dibenzo-anthraflavon (II) gewonnen[1]):



Mit Kalilauge allein gibt 3-Methyl-1,2-benzanthrachinon (I) bei 320 bis 340° einen silbergrauen Küpenfarbstoff. 2-Äthyl- und 2-Propyl-anthrachinon geben keine Anthraflavone[2]).

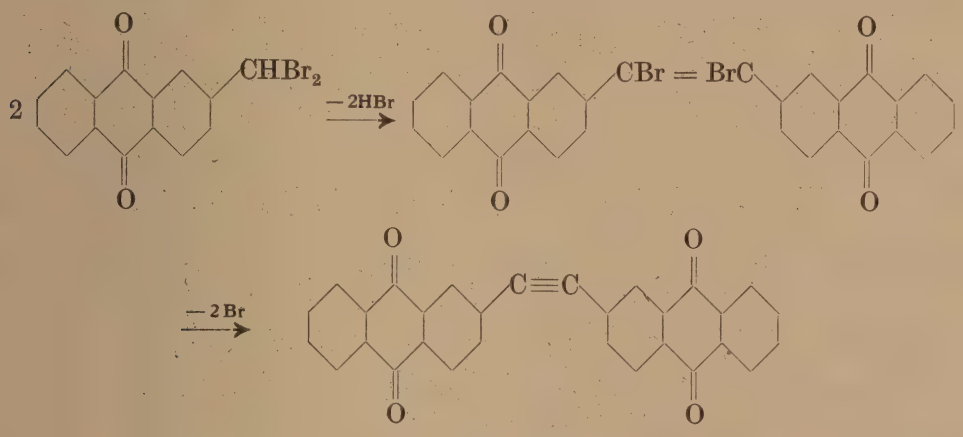
Ohne Bildung einer Mehrfachbindung vollzieht sich allem Anschein nach die Vereinigung zweier Moleküle des Methyl-anthrachinons bei längerem Belichten einer Lösung in Eisessig[3]):



[1]) Scholl und Tritsch, M. 32, 997 (1911).
[2]) Scholl, M. 32, 690 (1911). [3]) Eckert, B. 58, 313 (1925).

Die *Brom-Abspaltung* bei der zweiten Methode zur Anthraflavonsynthese wird durch Erhitzen mit Kupferpulver in Nitrobenzol[1]) bewirkt, oder auch durch rasches Erhitzen mit Diäthyl-anilin[2]), ferner durch Erhitzen mit Natriumjodid in Aceton[3]) und schließlich auch durch Kalischmelze oder Kalkdruckschmelze[4]). Die besten Ausbeuten scheint die Kupfermethode zu liefern.

Beim Erhitzen des $\omega$-Dibrom-2-methyl-anthrachinons für sich auf 250° wird Bromwasserstoff abgespalten, und es entsteht das 2,2'-Dianthrachinonyl-acetylen-dibromid, das sich durch Diäthyl-anilin oder Alkaliphenolat leicht unter Übergang in das Tolanderivat entbromen läßt[5]):




**Eigenschaften, Umsetzungen, Konstitution.** Anthraflavon ist ein zitronengelber *Küpenfarbstoff* und unter dem Namen **Anthraflavon G** im Gebrauch. Es ist außerordentlich echt gegen Chlor, Säuren und Seife, aber nicht lichtecht. Wird es dagegen zusammen mit Indanthrenblau gefärbt, so entstehen grüne Töne von denkbar großer Lichtechtheit. Dibenzanthraflavon färbt infolge der auxochromen Natur der Pfröpflinge bereits rötlichgelb. Seine Färbungen sind nicht so echt wie die des Pyranthrons, wenn auch sehr beständig gegen Chemikalien.

Bei der *Oxydation* geben sowohl Diphthaloyl-dibenzyl als Diphthaloyl-stilben und Diphthaloyl-tolan nur Anthrachinon-2-carbonsäure[6]).

Anthraflavon addiert leicht zwei Atome, Brom und selbst bei 150° findet diese Addition ohne Abspaltung von Bromwasserstoff statt. Das entstehende Dibromid kann durch Erhitzen mit Diäthyl-anilin fast quantitativ wieder in Anthraflavon zurückverwandelt werden[7]).

Zu den stärksten Argumenten gegen die Formel eines Diphthaloyl-anthracens (s. o.) gehört erstens die Tatsache, daß bei der Oxydation des Anthraflavons nur Anthrachinon-2-carbonsäure entsteht,

---

[1]) Höchst, D.R.P. 267546 (1909); Frdl. 11, 709. — Hepp, Uhlenhuth und Römer, B. 46, 709 (1913). — Ullmann und Dasgupta, B. 47, 560 (1914).

[2]) Ullmann und Klingenberg, B. 46, 712 (1913).

[3]) Höchst, D.R.P. 260662 (1911); Frdl. 11, 709. — Hepp, Uhlenhuth und Römer, B. 46, 709 (1913).

[4]) Bad. D.R.P. 199756 (1905); Frdl. 9, 793; E. P. 10677 (1905); A. P. 837840.

[5]) Ullmann und Klingenberg, B. 46, 712 (1913).

[6]) Ullmann und Klingenberg, B. 46, 712 (1913). — Eckert, B. 58, 319 (1925).

[7]) Höchst, D.R.P. 267546 (1909); Frdl. 11, 709.

während ein Anthracenderivat unbedingt ein Trichinon geben müßte, und ferner der Umstand, daß auch 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon trotz besetzter 1-Stellung ein Anthraflavon gibt. Weiterhin sprechen für die neuere Formel die Bromaddition ohne Bromwasserstoff-Entwicklung selbst bei hoher Temperatur und die relative Labilität des addierten Broms.

Tabelle 34.

**Anthraflavongruppe.**

| | Schmelzpunkt | Färbung auf Baumwolle | Farbe der Küpe | Darstellung[1]) | Autor |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,2′-Di-anthrachinonyl-äthan | 342° | fast farblos | — | 7 | Eckert, B. 58, 319 |
| 2,2′-Dianthrachinonyl-äthylen (Anthraflavon) | > 430° | gelb | rot | 1,5 | Bad. D.R.P. 199756 |
| | | | | 3 | Ullmann u. Klingenberg, B. 46, 712 |
| | | | | 4 | Höchst, D.R.P. 260662 |
| 1,1′-Dichlor-anthraflavon | — | gelb | rotbraun | 4 | Hepp, Uhlenhuth u. Römer, B. 46, 709 |
| 3,3′-Dichlor-anthraflavon | > 440° | gelb | braun | 2 | Ullmann u. Dasgupta, B. 47, 560 |
| 3,4,3′,4′-Dibenzo-anthraflavon | — | rötlich-gelb | gelbrot | 1 | Scholl u. Tritsch, M. 32, 997 |
| 2,2′-Di-anthrachinonyl-acetylen | 350—353° | gelb | rot | 3 | Ullmann u. Klingenberg, B. 46, 712 |
| | 348—350° | — | — | 2 | Eckert, M. 35, 289 |
| 2,2′-Di-anthrachinonyl-äthylen-dibromid | > 400° | — | — | aus Anthraflavon | Ullmann u. Klingenberg, B. 46, 712 |
| 2,2′-Di-anthrachinonyl-acetylen-dibromid | 360° | — | — | 6 | Ullmann u. Klingenberg, B. 46, 712 |

## 7. Halogen-anthrachinone.

### a) Darstellung.

Man kann auf zahlreichen Wegen zu den Halogenverbindungen des Anthrachinons gelangen; als wichtigste seien genannt die Darstellung

1. aus halogenierten Benzoyl-benzoesäuren,
2. durch Oxydation von Halogen-anthracenen,
3. durch direkte Halogenierung von Anthrachinonen,
4. aus Anthrachinon-sulfosäuren,
5. aus Nitro-anthrachinonen,
6. aus Amino-anthrachinonen,
7. aus Oxy-anthrachinonen.

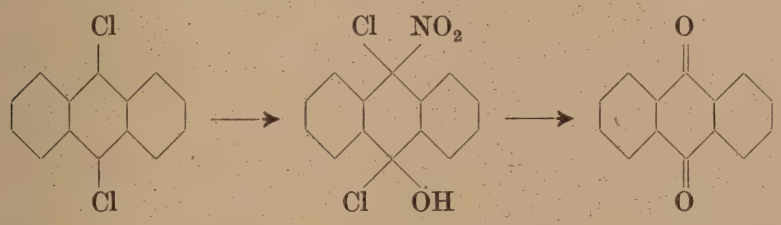
[1]) 1: Kalischmelze des Methyl-anthrachinons.
2: Bromabspaltung durch Kupferpulver in Nitrobenzol.
3: Bromabspaltung durch Diäthylanilin.
4: Bromabspaltung durch Natriumjodid.
5: Bromabspaltung durch Kali- oder Kalkschmelze.
6: Bromwasserstoff-Abspaltung durch Erhitzen.
7: Belichtung des Methyl-anthrachinons.

1. *Phthalsäuresynthese.* Die Anwesenheit mehrerer Halogenatome im Benzolkern scheint dessen Kondensation mit Phthalanhydrid zu halogenierten Benzoyl-benzoesäuren zu erschweren, während Halogene im Kern des Phthalanhydrids die Reaktion so weit erleichtern, daß mit Tetrachlorphthalanhydrid sogar Trichlorbenzol kondensiert werden konnte. Der Ringschluß zu Chinonen bietet bei den chlorierten Säuren keine Schwierigkeiten, während die bromierten Säuren schwer zu den Chinonen zu kondensieren sind.

Es sind kondensiert worden:

*Phthalanhydrid* mit Chlor-[1]) und Brombenzol[2]), *o*-Dichlorbenzol[3]), *o*- und *p*-Chlortoluol[4]), *o*-, *m*- und *p*-Bromtoluol[5]);
*3-Brom-phthalanhydrid* mit Benzol[6]);
*4-Chlor-phthalanhydrid* mit Benzol, Chlor- und *p*-Dichlor-benzol[7]);
*3,6-Dichlor-phthalanhydrid* mit Benzol[8]), *o*-, *m*- und *p*-Xylol[9]);
*3,4-Dichlor-phthalanhydrid* mit Benzol[10]);
*4,5-Dichlor-phthalanhydrid* mit Benzol[11]);
*3,4,6-Trichlor-phthalanhydrid* mit Benzol[12]);
*Tetrachlor-phthalanhydrid* mit Benzol, Mono-, Di- und Trichlor-benzol[13]);
*Tetrabrom-phthalanhydrid* mit Benzol, Brom- und Dibrom-benzol[14]).
Wichtig ist die Synthese des 2-Chlor-anthrachinons.

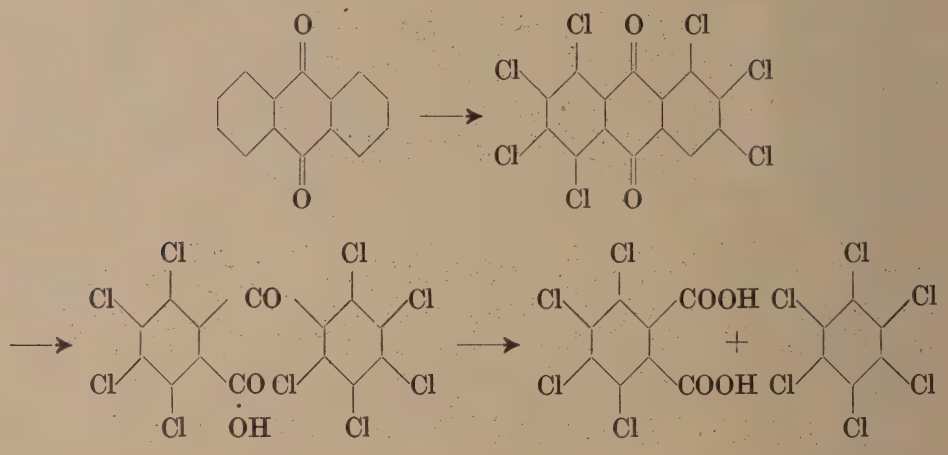
2. Die *Oxydation halogenierter Anthracene*, auch solcher, die in *ms*-Stellung Halogen enthalten, verläuft sehr glatt. Man kann sich des üblichen Oxydationsmittels, Chromsäure in Eisessig[15]) (oder in Salpetersäure) bedienen, oder aber auch bei *ms*-Dihalogenderivaten Salpetersäure in 9,10-Stellung addieren und die entstehenden *ms*-Nitro-dichlor-dihydro-anthranole durch Erhitzen für sich oder in Lösungsmitteln in die Chinone überführen[16]):




[1]) Höchst, D.R.P. 75288 (1893); Frdl. **3**, 260.
[2]) Ullmann, A. **380**, 337 (1911).
[3]) Phillips, Am. Soc. **49**, 473 (1927).
[4]) Heller und Schülke, B. **41**, 3627 (1908).
[5]) Heller, B. **45**, 792 (1912). [6]) v. Pechmann, B. **12**, 2127 (1879).
[7]) Rée, A. **233**, 239 (1886). — Egerer und H. Meyer, M. **34**, 69 (1913).
[8]) Le Royer, A. **238**, 356 (1887). — Ullmann und Billig, A. **381**, 11 (1911). — Walsh und Weizmann, Soc. **97**, 687 (1910).
[9]) Harrop, Norris und Weizmann, Soc. **95**, 1312 (1909).
[10]) Ullmann und Billig, A. **381**, 11 (1911).
[11]) Ullmann und Billig, A. **381**, 11 (1911).
[12]) Graebe und Rostowzew, B. **34**, 2113 (1901).
[13]) Kircher, A. **238**, 344 (1887). — Alice Hofmann, M. **36**, 805 (1915). — Eckert und Steiner, M. **36**, 269 (1915). [14]) Alice Hofmann, M. **36**, 805 (1915).
[15]) Graebe und Liebermann, A. Spl. **7**, 277, 281, 288 (1870); B. **1**, 186 (1868); B. **2**, 334 (1869). — Schwarzer, B. **10**, 377 (1877). — Hammerschlag, B. **10**, 1230 (1877); **19**, 1106 (1886). — Kircher, A. **238**, 348 (1887).
[16]) Höchst, D.R.P. 296019 (1915); Frdl. **13**, 382.

3. Die *Halogenierung des Anthrachinons* liefert nicht sehr gute Ergebnisse, so daß sich ein Umweg, etwa über die Sulfosäuren, mehr empfiehlt. Wegen der relativ schweren Angreifbarkeit des Anthrachinons durch Halogene wendet man entweder Halogenüberträger oder gewisse Lösungsmittel wie rauchende Schwefelsäure an, welche die Reaktion außerordentlich begünstigen. Dabei werden jedoch meist gleich Polyhalogenderivate erhalten.

Mit freiem *Chlor* chloriert man Anthrachinon nur in Oleum[1]). Läßt man berechnete Mengen Chlor einwirken, so kann das Halogen sukzessive eingeführt werden. Die α-Stellungen werden sehr bevorzugt, es wird so z. B. das vierfach in α-Stellung chlorierte Anthrachinon, das 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon erhalten. *Sulfurylchlorid*, ein auch für Anthracen sehr brauchbares Chlorierungsmittel, wirkt nur milde; es erzeugt in Gegenwart geringer Mengen Jod ein Chlor-anthrachinon. *Antimonpentachlorid* reagiert in der Kälte nicht mit Anthrachinon, beim Erwärmen entstehen je nach der Menge des Pentachlorids und der Reaktionstemperatur verschiedene Chlorierungsstufen bis hinauf zum Heptachlor-anthrachinon[2]). Durch weitere Einwirkung von Antimonpentachlorid wird dieser Körper gespalten unter Bildung von Oktachlor-benzoyl-benzosäure, die weiterhin Hexachlorbenzol und Tetrachlor-phthalsäure gibt:



Es ist aber auch möglich, das Perchlor-anthrachinon zu erhalten, wenn man Anthrachinon mit Antimonpentachlorid in Gegenwart von etwas Jod gelinde kocht. Neben dem Oktachlorderivat entstehen dabei hauptsächlich 1,4,5,8-Tetrachlor-anthrachinon und 1,2,3,4,5,6,8-Heptachlor-anthrachinon[3]).

*Brom* wirkt auf Anthrachinon, in berechneter Menge bei 100° angewandt, nur unter Bildung eines Dibromderivates und zwar der 2,7-Verbindung ein[4]); in Oleum sollen nach Angabe der Elberfelder Farbwerke[5]) ein Tetra- und ein Heptabrom-anthrachinon entstehen, doch erhielten Eckert und

---

[1]) Bayer, D.R.P. 228901 (1909); Frdl. **10**, 578.

[2]) Diehl, B. **11**, 179 (1878). — Eckert und Steiner, M. **36**, 269 (1915); B. **47**, 2628 (1914). [3]) Eckert, J. pr. [2] **102**, 361 (1921).

[4]) Graebe und Liebermann, A. Spl. 7, 288 (1870); E. P. 3850 (1868). — Diehl, B. **11**, 181 (1878). — Perkin, Soc. **37**, 555 (1880). — Grandmougin, C. r. **173**, 1176 (1921). [5]) Bayer, D.R.P. 107721 (1898); Frdl. **5**, 302.

Steiner[1]) beim Nacharbeiten der Patentvorschrift nur das letztere. Mit Antimontribromid und Brom läßt sich Anthrachinon nicht wie mit Antimonpentachlorid halogenieren; die Aufspaltung des Anthrachinons erfolgt mit Brom genau analog der Spaltung mit Antimonpentachlorid[2]).

Methyl-anthrachinone werden sehr leicht in der Seitenkette halogeniert, in die 1—3 Halogenatome eintreten können[3]). Mit *Sulfurylchlorid* scheinen ausschließlich die für die Gewinnung von Aldehyden und anderer Stoffe wichtigen $\omega$-Dichlorderivate zu entstehen. Methyl-anthrachinone können aber auch hauptsächlich im Kern halogeniert werden, wenn man unter Zusatz kleiner Mengen Jod arbeitet[4]).

4. Mit überraschender Leichtigkeit tauschen *Anthrachinon-sulfosäuren* sowie ihre Derivate beim Behandeln mit Chlor oder Brom in Gegenwart von Wasser ihre Sulfogruppen gegen Halogen aus. Man geht meist so vor, daß man in die mit Salzsäure versetzten wäßrigen Lösungen der Alkalisalze bei 100° Chlor einleitet bzw. Brom zutropfen oder einfacher Lösungen von Chloraten, Hypochloriten oder Bromaten zufließen läßt[5]). Der Prozeß läßt sich durch Dosierung der Halogenmenge so leiten, daß bei Disulfosäuren nur eine Sulfogruppe ersetzt wird. Anthracen-sulfosäuren geben unter gleichzeitiger Oxydation Halogen-anthrachinone.

Schaltet man das Wasser aus, etwa durch Verwendung von Schwefelsäure mit oder ohne Anhydridgehalt, so erfolgt kein Austausch, sondern Chlorierung. Auch die so entstehenden Halogensulfosäuren können in wäßriger Lösung in Polyhalogen-anthrachinone übergeführt werden[6]). Man kann natürlich auch umgekehrt Chlor-anthrachinone mit oder ohne Quecksilberzusatz sulfieren und die Halogen-sulfosäuren dann in Tri- und Tetrachlor-anthrachinone verwandeln[7]).

Belichtet man wäßrig-salzsaure Lösungen der anthrachinon-sulfosauren Salze, so treten sehr bald Fällungen der Chlor-anthrachinone auf[8]). Diese *Photochlorierung* kommt der gemäßigten Einwirkung von Chlor gleich, denn aus Disulfosäuren wird fast stets nur eine Sulfogruppe ausgetauscht. Die 2,6-Disulfosäure liefert jedoch auch 2,6-Dichlor-anthrachinon. In wäßriger Bromwasserstoffsäure entwickeln Anthrachinon-sulfosäuren lediglich etwas Brom; zu einer Austauschreaktion kommt es jedoch nicht.

$\alpha$-Sulfosäuren können auch durch Erhitzen mit *Thionylchlorid* bei Ausschluß von Wasser in Chlor-anthrachinone übergeführt werden, wobei intermediär die Sulfochloride entstehen[9]):

---

[1]) Eckert und Steiner, M. **36**, 269 (1915).

[2]) Eckert und Steiner, M. **36**, 269 (1915).

[3]) Bad., D.R.P. 216715 (1905); Frdl. **9**, 676. — O. Fischer, J. pr. [2] **79**, 561 (1909). — Isler, J. pr. [2] **80**, 287 (1909). — Eckert, M. **35**, 289 (1914). — Ullmann und Dasgupta, B. **47**, 558 (1914). — Ullmann und Bincer, B. **49**, 735 (1916). — Schaarschmidt und Herzenberg, B. **53**, 1809 (1920).

[4]) Agfa, D.R.P. 269249 (1913); Frdl. **11**, 548; 293156 (1913); Frdl. **12**, 410. — Ullmann und Bincer, B. **49**, 737 (1916).

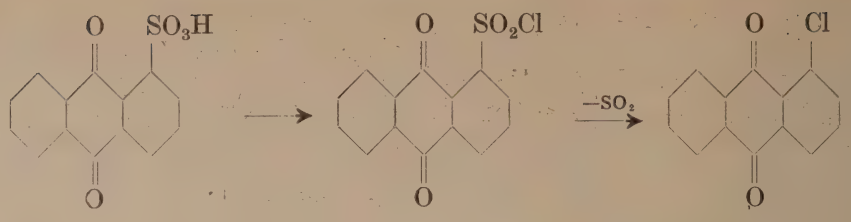
[5]) Bayer, D.R.P. 205195 (1907); Frdl. **9**, 673; 205913 (1907); Frdl. **9**, 673; 214150 (1908); Frdl. **9**, 674. — Bad., D.R.P. 228876 (1910); Frdl. **10**, 577.

[6]) Bad., D.R.P. 214714 (1908); Frdl. **9**, 678.

[7]) Schilling, B. **46**, 1066 (1913).

[8]) Eckert, B. **60**, 1691 (1927).

[9]) Höchst, D.R.P. 267544 (1911); Frdl. **11**, 546; 271681 (1911); Frdl. **11**, 547.




Bei den $\beta$-Sulfosäuren gibt das Verfahren unzulängliche Ausbeuten, weil hier die Zwischenprodukte zu langsam entstehen. Stellt man aber die Sulfochloride zunächst her (nach D.R.P. 266521, S. 301) und erhitzt sie dann mit Thionylchlorid, so werden auch hier brauchbare Resultate erzielt[1]). Nach dieser Methode gewinnt man zweckmäßig 2,6- und 2,7-Dichlor-anthrachinon.

Aus Sulfosäuren sind dargestellt worden[2]): 1- und 2-Chlor-, 1,5- und 1,8, 2,6 und 2,7-Dichlor-, 1,4,5- und 1,4,6-Trichlor-, 1,4,5,8-Tetrachlor-anthrachinon, 1-Brom-, 1,5- und 1,8-Dibrom-anthrachinon.

**5.** Auch *Nitrogruppen*, besonders leicht $\alpha$-ständige, können gegen Chlor ausgetauscht werden, im Gegensatz zu den Sulfosäuren ist aber hierbei Wasser auszuschalten. Bei homologen Nitro-anthrachinonen kann gleichzeitige Chlorierung der Seitenkette erfolgen.

Aus Nitro-anthrachinonen sind gewonnen worden[3]): 1- und 2-Chlor-anthrachinon, 1,5- und 1,6-Dichlor-anthrachinon (letzteres aus dem technischen Gemisch von 1,6- und 1,7-Dinitro-anthrachinon).

Erhitzt man Nitro-anthrachinone mit Bromwasserstoff unter Druck auf 150°, so wirkt der Bromwasserstoff reduzierend, das entstehende Brom bromierend, und es werden Brom-amino-anthrachinone erhalten[4]).

**6.** Aus *Amino-anthrachinonen* gewinnt man Halogen-anthrachinone durch Diazotierung und Behandlung der Diazoniumsalze mit Halogenwasserstoffsäuren (bzw. Kaliumjodid[5])), evtl. in Gegenwart von Kupferpulver oder Cuprohalogenid[6]). Man kann auch so verfahren, daß man die trockenen Diazoniumchloride oder -perbromide rasch erhitzt[7]). Kocht man aber die Diazoniumsalze mit hinreichend verdünnter Salzsäure, so entstehen keine Chlorderivate, sondern Dianthrachinonyle[8]).

Durch Sandmeyersche Reaktion sind dargestellt worden: 1-Chlor-, 1,5- und 1,8-Dichlor-anthrachinon, 1-Brom-, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,7-, 2,3-, 2,6- und 2,7-Dibrom-anthrachinon, 1- und 2-Jod-anthrachinon.

---

[1]) Höchst, D.R.P. 284976 (1913); Frdl. **12**, 409.

[2]) Bayer, D.R.P. 205195 (1907); Frdl. **9**, 673; 228901 (1909); Frdl. **10**, 578. — Bad., D.R.P. 214714 (1908); Frdl. **9**, 678; 228876 (1910); Frdl. **10**, 577. — Ullmann und Ochsner, A. **381**, 2 (1911). — Battegay und Claudin, Bl. Mulh. **86**, 632 (1920). — Battegay und Claudin, Bl. [4] **29**, 1017 (1922).

[3]) Bad., D.R.P. 252578 (1911); Frdl. **11**, 545; 254450 (1911); Frdl. **11**, 546.

[4]) Bad., D.R.P. 128845 (1900); Frdl. **6**, 317.

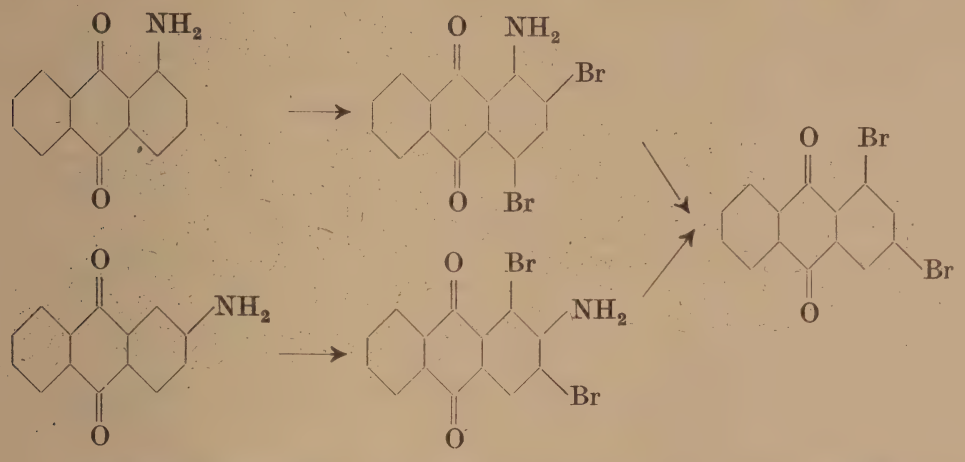
[5]) Laubé, B. **40**, 3566 (1907). — Kaufler, B. **37**, 60 (1904). — Scholl, B. **40**, 1696 (1907); B. **43**, 354 (1910). — Battegay und Claudin, Bl. [4] **29**, 1017 (1921). — Grandmougin, C. r. **173**, 839 (1921).

[6]) Bayer, D.R.P. 131538 (1900); Frdl. **6**, 311.

[7]) Kaufler, B. **37**, 63 (1904). — Kaufler und Imhoff, B. **37**, 4706 (1904).

[8]) Bad., D.R.P. 215006 (1908); Frdl. **9**, 795.

Wenn man 1- oder 2-Amino-anthrachinon energisch bromiert, so entstehen Dibromderivate, die durch Desamidierung in 1,3-Dibrom-anthrachinon übergeführt werden können[1]):



Einwirkung von Chlor auf 1-Amino-anthrachinon in Eisessig führt zu stickstoff-freien Polychlorderivaten[2]).

7. Die Überführung von *Oxy-anthrachinonen* in Chlor-anthrachinone gelingt mit freilich nur schlechter Ausbeute durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid, -trichlorid oder -oxychlorid, evtl. in Gegenwart hochsiedender Verdünnungsmittel wie Nitrobenzol oder Dichlorbenzol[3]). Die Anthrachinoncarbonyle werden merkwürdigerweise nicht angegriffen. Es sind so dargestellt worden: 1-Chlor-anthrachinon, 1,4-Dichlor-anthrachinon aus 1-Oxy-4-chlor-anthrachinon, 1,2,4-Trichlor-anthrachinon aus 1-Oxy-2,4-dichlor-anthrachinon.

### b) Eigenschaften.

Halogen-anthrachinone sind schwach gelb gefärbte, teilweise sublimierbare Substanzen. Ihre Halogenatome sind gleich den Nitrogruppen der Nitro-anthrachinone beweglicher, als es gewöhnlich bei aromatischen Verbindungen der Fall ist, und zwar sind die $\alpha$-ständigen Halogene wiederum bedeutend reaktiver als die $\beta$-ständigen (eine gleiche Regelmäßigkeit zeigt sich in der Anthrachinonchemie auch bei den meisten anderen Substituenten). Immerhin kann auch $\beta$-ständiges Halogen durch eine benachbarte $\alpha$-ständige Cyangruppe außerordentliche Beweglichkeit erlangen. Dies ist der Fall beim 1-Cyan-2-brom-anthrachinon, das überraschend glatt mit Aminen und selbst mit Amino-anthrachinonen unter Abspaltung von Bromwasserstoff reagiert[4]). Ganz besonders reaktiv wird $\alpha$-ständiges Chlor durch eine benachbarte Nitrogruppe.

$\alpha$-ständige Halogenatome sind durch Reduktion viel leichter zu *eliminieren* als $\beta$-ständige. Kircher[5]) konnte so aus 1,2,3,4-Tetrachlor-anthra-

[1]) Ullmann und Eiser, B. **49**, 2154 (1916). — Grandmougin, C. r. **173**, 839 (1921). [2]) Bad., D.R.P. 137074 (1901); Frdl. **7**, 165.

[3]) Agfa, D.R.P. 290879 (1914); Frdl. **12**, 409. — Ullmann und Conzetti, B. **53**, 832 (1920). [4]) Schaarschmidt, A. **405**, 95 (1914).

[5]) Kircher, A. **238**, 344 (1887).

## Tabelle 35. Chlor-anthrachinone.

| Stellung der Chloratome | Schmelzpunkt | Bildung und Darstellung[1]) | Autor |
|---|---|---|---|
| 1 | 162—163° | | Schilling, B. **46**, 1066 |
| | 162° (korr.) | 4 | Ullmann u. Ochsner, A. **381**, 2 |
| | | 4; 6 | Bayer, D.R.P. 205195; 131538 |
| | | 5 | Bad. D.R.P. 252578 |
| 2 | 210° (korr.) | 4 | Ullmann u. Knecht, B. **44**, 3128 |
| | 208,7-209,7° | 4 | Coppens, Rec. **44**, 907 |
| | 208—209° | 6 | Kaufler, B. **37**, 63 |
| | 205—206° | 1 aus 4-Chlor-phthalanhydrid u. Benzol | Egerer u. H. Meyer, M. **34**, 69 |
| | 204° | 1 aus 4-Chlor-phthalanhydrid u. Benzol | Rée, A. **233**, 240 |
| | | 1 aus Phthalanhydrid u. Chlorbenzol | Höchst, D.R.P. 75288 |
| | | 4 | Bayer, D.R.P. 205195 |
| 1,2 | 208° (korr.) | 1 aus 3,4-Dichlor-phthalanhydrid u. Benzol | Ullmann u. Billig, A. **381**, 11 |
| | 196,5° (korr.) | 1 aus Phthalanhydrid u. *o*-Dichlor-benzol | Fierz-David, Am. Soc. **49**, 2334 |
| 1,3 | 205° | 2 aus 1,3,9,10-Tetrachlor-anthracen | Hammerschlag, B. **19**, 1109 |
| 1,4 | 187,5—188° | 1 aus Phthalanhydrid u. *p*-Dichlor-benzol | Egerer u. H. Meyer, M. **34**, 69 |
| | 187° | 7 | Ullmann u. Conzetti, B. **53**, 832 |
| | 186—187° (korr.) | 1 aus 3,6-Dichlor-phthalanhydrid u. Benzol | Ullmann u. Billig, A. **381**, 11 |
| 1.5 | 251° (korr.) | 4 | Ullmann u. Knecht, B. **44**, 3130 |
| | 244—245° | 4 | Fierz-David, Helv. **10**, 204 |
| | 232° | 4; 6 | Bayer, D.R.P. 205195; 131538 |
| | | 5 | Bad., D.R.P. 252578 |
| 1,6 | 202—204° | 5 aus 1,6- + 1,7-Dinitro-anthrachinon | Bad., D.R.P. 254450 |
| 1,7 | 213—214° | 4 | Fierz-David, Helv. **10**, 216 |
| 1,8 | 202—203° | 4 | Bad., D.R.P. 228876 |
| | 199° | 4 | Schilling, B. **46**, 1066 |
| | | 6 | Bayer, D.R.P. 131538 |
| 2,3 | 261° | 2 aus 2,3-Dichlor-anthracen | Kircher, A. **238**, 348 |
| | 267° (korr.) | 1 aus 4,5-Dichlor-phthalanhydrid und Benzol | Ullmann u. Billig, A. **381**, 11 |
| 2,6 | 280—282° | 6 | Bad., D.R.P. 197554 |
| | 289—290° (korr.) | 3 aus 1,5-Diamino-anthrachinon | Scholl, Eberle u. Tritsch, M. **32**, 1043 |
| | 224° | aus 1,6-Dichlor-anthrachinon durch Umlagerung | Atack u. Clough, E. P. 169732 |
| 2,7 | 208—210° | 6 | Bad. D.R.P. 197554 |
| 1,2,4 | 185,5° | 1 aus 3,4,6-Trichlor-phthalanhydrid und Benzol | Graebe u. Rostowzew, B. **34**, 2113 |
| | 185,5° (korr.) | 7 | Ullmann u. Conzetti, B. **53**, 832 |
| 1,4,5 | 253—254° | 4 | Bad., D.R.P. 214714 |
| 1,4,6 | 237° | 4 | Bad., D.R.P. 214714 |
| | | 1 aus 4-Chlor-phthalanhydrid und *p*-Dichlor-benzol | Egerer u. H. Meyer, M. **34**, 69 |
| 1,2,3,4 | 191° | 1 aus Tetrachlorpthalanhydrid u. Benzol | Kircher, A. **238**, 345 |
| 1,4,5,8 | 339° | 4 | Schilling, B. **46**, 1066 |
| | | 3 | Eckert, J. pr. [2] **102**, 361 |
| 1,2,3,4,5,6,7 | 380° | 3 | Eckert u. Steiner, M. **36**, 269 |
| 1,2,3,4,5,6,8 | 302° | 1 aus Tetrachlor-phthalanhydrid und 1,2,4-Trichlorbenzol | Eckert u. Steiner, M. **36**, 269 |
| 1,2,3,4.5,6,7,8 | > 360° | 3 | Eckert, J. pr. [2] **102**, 361 |

[1]) Vgl. die Fußnote zu Tabelle 36.

## Tabelle 36.
## Brom- und Jod-anthrachinone.

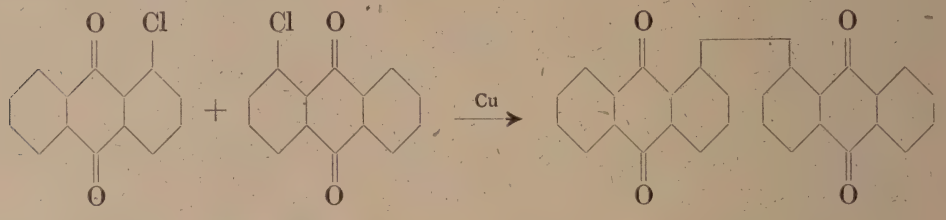
| Stellung der Bromatome | Schmelzpunkt | Bildung und Darstellung[1]) | Autor |
|---|---|---|---|
| 1 | 188° | 1 aus 3-Brom-phthalanhydrid und Benzol | v. Pechmann, B. 12, 2127 |
| | | 4; 6 | Bayer, D.R.P. 205195; 131538 |
| 2 | 204—205° | 6 | Kaufler, B. 37, 61 |
| | | 2 aus 2,9,10-Tribrom-anthracen | Graebe u. Liebermann, A. Spl. 7, 290 |
| 1,2 | 223° | 6 | Battegay u. Claudin, Bl. [4] 29, 1017 |
| | 221° | 6 aus Amino-2-brom-anthrachinon | Grandmougin, C. r. 173, 839 |
| 1,3 | 204° | aus 1- oder 2-Amino-anthrachinon, bromiert und desamidiert | Ullmann u. Eiser, B. 49, 2154 |
| | 210° (korr.) | | |
| | 210° | | Grandmougin, C. r. 173, 839 |
| 1,4 | 196° | 6 | Grandmougin, C. r. 173, 839 |
| | 195—196° | 6 | Battegay u. Claudin, Bl. [4] 29, 1017 |
| 1,5 | 292° | 4 | Battegay u. Claudin, Bl. [4] 29, 1017 |
| 1,6 | 204° | 4 + 5 | Battegay u. Claudin, Bl. [4] 29, 1017 |
| | | 4 | Bayer, D.R.P. 205195 |
| 1,7 | 220° | 4 + 5; 6 | Battegay u. Claudin, Bl. [4] 29, 1017 |
| 1,8 | 232° | 4 | Battegay u. Claudin, Bl. [4] 29, 1017 |
| 2,3 | 283° | 6 aus 2-Amino-3-brom-anthrachinon | Grandmougin, C. r. 173, 717, 839 |
| | 281° | 6 aus 2-Amino-3-brom-anthrachinon | Battegay u. Claudin, Bl. [4], 29, 1017 |
| | 274—275° | 2 aus 2,3,9,10-Tetrabrom-anthracen | Perkin, Soc. 37, 555 |
| | 265° | 2 aus 2,3-Dibrom-9,10-dichlor-anthracen | Hammerschlag, B. 19, 1107 |
| 2,6 | 289—290° | 2 aus 2,6,9,10-Tetrabrom-anthracen | Kaufler u. Imhoff, B. 37, 4707 |
| | | 6 | |
| 2,7 | 250° | 6; 3 | Battegay u. Claudin, Bl. [4] 29, 1017 |
| | 245° | 3 | Perkin, Soc. 37, 555 |
| | 236,5° | 3 | Diehl, B. 11, 181 |
| 1,2,3,4,5,6,8 | > 400° | 3 | Eckert u. Steiner, M. 36, 269 |

| Stellung d. Jodatome | Schmelzpunkt | Bildung und Darstellung[1]) | Autor |
|---|---|---|---|
| 1 | 177° | 6 | Laubé, B. 40, 3566 |
| 2 | 175—176° | 6 | Kaufler, B. 37, 60 |

[1]) 1: Kernsynthese.
2: Oxydation des Halogen-anthracens.
3: Halogenierung.
4: Ersatz von Sulfogruppen.
5: Ersatz von Nitrogruppen.
6: Ersatz von Aminogruppen.
7: Ersatz von Hydroxylgruppen.

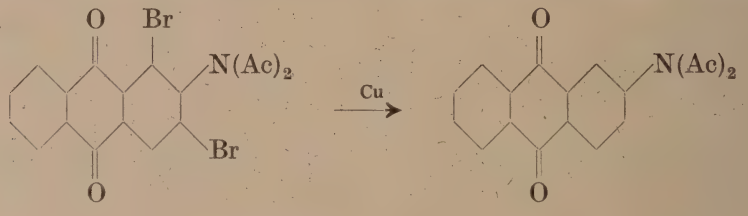
chinon durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak glatt 2,3-Dichlor-anthracen erhalten.

Auch durch Kochen von Halogen-anthrachinonen in Nitrobenzol mit Kaliumacetat und einer Spur *Naturkupfer* können Halogenatome, meist aber α-ständige, entfernt werden[1]). 1-Chloranthrachinon gibt so Anthrachinon, 1-Methyl-4-chlor-anthrachinon das sonst kaum zugängliche 1-Methyl-anthrachinon. Ohne Kaliumacetat, aber mit mehr Kupfer erhitzt, geben Halogen-anthrachinone unter Herausnahme des Halogens und Verknüpfung der beiden Reste *Dianthrachinonyle*[2]):




doch läuft auch hier die einfache Herausnahme des Halogens nebenher, so daß z. B. bei der Darstellung des 2,2′-Dimethyl-1,1′dianthrachinonyls aus 2-Methyl-1-jod-anthrachinon mittels Kupferpulvers 2-Methyl-anthrachinon als Nebenprodukt entsteht[3]).

Eliminierung β-ständigen Halogens durch Kupfer wurde beim 1,3-Dibrom-2-diacetylamino-anthrachinon beschrieben, aus dem so das auf direktem Wege nur schwer erhältliche 2-Diacetylamino-anthrachinon entsteht[4]):




Gleichfalls Kupfer oder Kupfersalze als Katalysatoren erfordert der Austausch von Halogen gegen Anthrachinonylaminreste, eine Reaktion, die zu wertvollen Küpenfarbstoffen führt (vgl. S. 463 ff.).

α-Halogen-anthrachinone lagern sich bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf ca. 200° in β-Halogenverbindungen um[5]). 1-Chlor- und 1-Brom-anthrachinon gehen dabei in die 2-Verbindungen über, 1,5-Dichlor-anthrachinon in 2,6-Dichlor-anthrachinon, 1,6-Dichlor-anthrachinon in 2,7-Dichlor-anthrachinon. Eckert und Steiner[6]) haben auch beim Erhitzen mit Antimonpentachlorid eine solche Umlagerung beobachtet: 1,2,3,4,5,6,8-Heptachlor-anthrachinon geht dabei in die 1,2,3,4,5,6,7-Verbindung über.

*Halogenatome in der Seitenkette* sind gegen Alkalien sehr resistent; mit konzentrierter Schwefelsäure auf etwa 130° erhitzt, geben ω-Dihalogenkörper

[1]) Ullmann und Minajeff, B. **45**, 687 (1912).
[2]) Ullmann und Minajeff, B. **45**, 687 (1912).
[3]) Scholl, B. **40**, 1696 (1907). [4]) Scholl, B. **40**, 1700 (1907).
[5]) Atack und Clough, E. P. 169732 (1922); C. **1922**, IV, 377.
[6]) Eckert und Steiner, M. **36**, 269 (1915).

jedoch die Aldehyde[1]). $\omega$-Dibrom-2-methyl-anthrachinon gibt beim Erhitzen mit Kupfer in Nitrobenzol Anthraflavon[2]). Das gleiche Produkt entsteht auch bei raschem Erhitzen mit Dialkyl-anilin[3]).

4-Chlor-1-methyl-anthrachinon liefert mit Brom direkt einen orangegelben Küpenfarbstoff[4]).

Bei der *Nitrierung* der Halogen-anthrachinone treten die Nitrogruppen in *p*-Stellung zu den Halogenatomen; 1,5-Dichlor-anthrachinon gibt z. B. 1,5-Dichlor-4,8-dinitro-anthrachinon[5]). Beim *Sulfieren* geben Halogen-anthrachinone in Abwesenheit von Quecksilbersalzen stets Monosulfosäuren; sind Quecksilbersalze zugegen, so bilden $\alpha$-Derivate nur Disulfosäuren, mit Ausnahme allerdings der 1,5-Verbindung, welche eine Mono- und eine Disulfosäure gibt; aus $\beta$-Chlor-anthrachinon entsteht dagegen eine Monosulfosäure[6]).

## 8. Nitro-anthrachinone.

### a) Darstellung.

Sie erfolgt naturgemäß in so gut wie allen Fällen durch *Nitrierung* des Anthrachinons und seiner Derivate, doch ist die Gewinnung einzelner bestimmter Nitrokörper nicht ganz einfach.

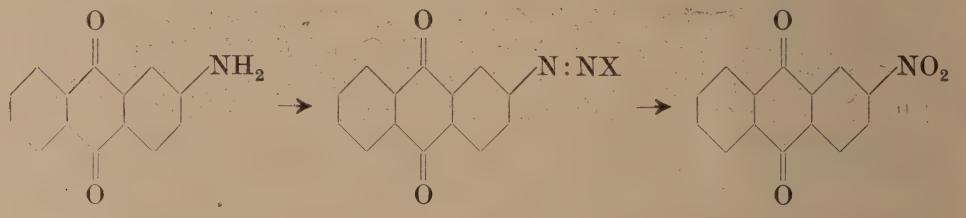
*Mononitro-anthrachinone.* Bezüglich der Monoderivate finden sich in der älteren Literatur verschiedentlich einander widersprechende Angaben. Die ältesten erfolgreichen Versuche der Mononitrierung des Anthrachinons rühren von Boettger und Petersen[7]) her. Sie erhielten ein Mononitro-anthrachinon, als sie Anthrachinon ohne sonstiges Lösungsmittel oder Schwefelsäure mit der 10fachen Menge Salpetersäure von der Dichte 1,48 bis 1,5 kochten. Säuren von geringerer Dichte als 1,44 greifen, wie sie fanden[8]) Anthrachinon auch bei langem Kochen nicht an, solche von der Dichte 1,52 erzeugen Dinitro-anthrachinone. Die Methode schien aber nicht zuverlässig zu sein, denn weder Holdermann[9]), noch v. Perger[10]), noch Roemer[11]) gelang es, auf diese Weise den Mononitrokörper zu erzeugen, und Claus und Hertel[12]) stellten fest, daß die Methode nur unter ganz bestimmten Umständen und nicht immer mit Sicherheit zum Ziele führt. Sie gaben einen Weg an, der besser gangbar sein sollte: Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Dibrom-anthracen, wobei in heftiger Reaktion das Boettger-Petersensche Nitro-anthrachinon entsteht, doch fand Kaufler[13]) wiederum diese Methode unzuverlässig. Roemer[14]) nitrierte in Schwefelsäure gelöstes Anthrachinon mit nur einem Mol Salpetersäure ohne Wärmezufuhr und erhielt drei Körper, von denen er den einen als ein isomeres Nitro-anthrachinon betrachtete. Erst Graebe und Blumenfeld[15]) wiesen nach, daß alle

[1]) Bad., D.R.P. 174984 (1905); Frdl. 8, 307. — Ullmann und Klingenberg, B. 46, 712 (1913). [2]) Hepp, Uhlenhuth und Römer, B. 46, 710 (1913).
[3]) Ullmann und Klingenberg, B. 46, 712 (1913).
[4]) Höchst, D.R.P. 259881 (1912); Frdl. 11, 710.
[5]) Bayer, D.R.P. 137782 (1900); Frdl. 6, 1304.
[6]) Schilling, B. 46, 1066 (1913).
[7]) Boettger und Petersen, B. 6, 16 (1873); A. 166, 147 (1873).
[8]) Boettger und Petersen, B. 6, 20 (1873).
[9]) Holdermann, B. 39, 1250 (1906). [10]) v. Perger, B. 12, 1570 (1879).
[11]) Roemer, B. 15, 1786 (1882). [12]) Claus und Hertel, B. 14, 978 (1881).
[13]) Kaufler, B. 37, 63 (1904). [14]) Roemer, B. 15, 1786 (1882).
[15]) Graebe und Blumenfeld, B. 30, 1117 (1897).

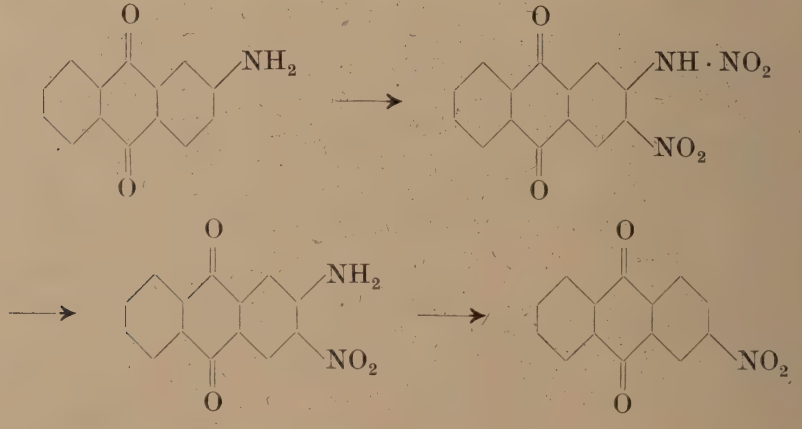
bis dahin beschriebenen Nitro-anthrachinone identisch waren und die Nitrogruppe in 1-Stellung enthielten.

Als zuverlässige Darstellungsmethoden für 1-Nitro-anthrachinon können die Vorschriften von Liebermann[1]) und von Lauth[2]) gelten, nach denen in Gegenwart von Schwefelsäure nitriert wird. Liebermann erwärmt 1 Teil Anthrachinon mit 6 Teilen Schwefelsäure und 2 Teilen Salpetersäure (D: 1,22) 1 Stunde auf 100°, während Lauth bei nur 50° zu einer Lösung von 200 g Anthrachinon in 1200 ccm Schwefelsäure 69 ccm Salpetersäure (D: 1,38) hinzutropfen läßt. Bei der letzteren Methode bilden sich nur sehr wenig Dinitroprodukte[3]). Neuerdings geben Beisler und Jones[4]) wieder eine Vorschrift für die Mononitrierung in Abwesenheit von Schwefelsäure, mit rauchender Salpetersäure (D: 1,6).

*2-Nitro-anthrachinon* auf direktem Wege zu erhalten, ist bis heute nicht gelungen und erscheint überhaupt unmöglich. Kaufler[5]) gewann diesen Körper deshalb aus 2-Amino-anthrachinon nach einer von Hantzsch und Blagden ausgearbeiteten Modifikation der Sandmeyerschen Methode, durch Behandeln des Diazoniumsalzes mit Kupfer-Natriumnitrit, aber nur in mäßiger Ausbeute:



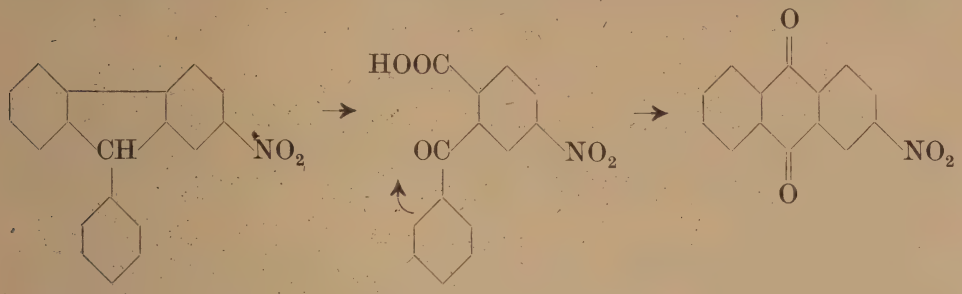

Umständlicher gelangt man nach Scholl[6]) zu der Verbindung, wenn man 2-Amino-anthrachinon nitriert, das entstandene 3-Nitro-2-nitramino-anthrachinon mit Phenol und Schwefelsäure in 3-Nitro-2-amino-anthrachinon überführt und letzteres mit gasförmiger salpetriger Säure desamidiert:




[1]) Liebermann, B. **16**, 54 (1883).
[2]) Lauth, C. r. **137**, 661 (1903). — Ullmann und v. d. Schalk, A. **388**, 203 (1912). [3]) Ullmann und v. d. Schalk, A. **388**, 203 (1912).
[4]) Beisler und Jones, Am. Soc. **44**, 2296 (1922).
[5]) Kaufler, B. **37**, 65 (1904). [6]) Scholl, B. **37**, 4434 (1904).

Die eleganteste Methode ist aber die von Kopetschni[1]), der 2-Amino-anthrachinon in konzentrierter Schwefelsäure mit Ammoniumpersulfat direkt zu 2-Nitro-anthrachinon oxydiert.

Erwähnt sei noch die Bildungsweise des 2-Nitro-anthrachinons aus der bei der Chromsäureoxydation des Nitro-phenyl-fluorens entstehenden Säure[2]):




*Dinitro-anthrachinone.* Die Nitrierung in $\alpha$-Stellung ist beim Anthrachinon außerordentlich bevorzugt. Ist ein $\beta$-Mononitroderivat überhaupt nicht direkt zu erhalten, so bilden sich bei der Dinitrierung die 1,5- und die 1,8-Verbindung in ganz überwiegender Menge. Unter diesen beiden ist zunächst wiederum die Bildung des 1,5-Derivates bevorzugt. Es entsteht neben dem $\alpha$-Derivat, auch wenn nur ein Mol Salpetersäure auf Anthrachinon in Schwefelsäure ohne besondere Erwärmung einwirkt und wird überwiegend erhalten, wenn man unter diesen Umständen zwei Mole Salpetersäure einwirken läßt; es kann ferner durch Nitrierung von 1-Nitroanthrachinon erhalten werden[3]). Die beiden Dinitro-anthrachinone sind besonders als billiges Ausgangsmaterial für Anthracenblau wichtig.

Anders ist das Ergebnis, wenn man Anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure erwärmt[4]). Es entstehen dann neben wenig 1-Nitro-anthrachinon verschiedene Dinitroprodukte, über deren Vorhandensein und Mengenverhältnisse aber die Angaben sehr weit auseinandergehen, wie aus folgender Übersicht hervorgeht:

| Stellung der Nitrogruppen | Dhar[5]) | Dhar[5]) | Eckert[6]) | Battegay[7]) u. Claudin | Farbwerke Höchst[8]) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,2 | — | + | — | — | — |
| 1,3 | + | + | — | — | — |
| 1,5 | + | + | 75 % | 37 % | reichlich |
| 1,6 | — | — | 10 % | 3.6 % | wenig |
| 1,7 | — | — | 5 % | 4.2 % | noch weniger |
| 1,8 | — | — | 5 % | 37 % | reichlich |
| 2,6 | — | + | — | 6 % | sehr wenig |
| 2,7 | — | — | — | 4 % | sehr wenig |

[1]) Kopetschni, D.R.P. 363930 (1914); Frdl. **14**, 850.
[2]) Kliegl, B. **38**, 295 (1905). [3]) Roemer, B. **16**, 363 (1883).
[4]) Anderson, J. **1861**, 676; A. **122**, 302 (1862). — Fritzsche, J. **1868**, 395. 403; Z. **5**, 114; J. pr. [1] **106**, 279 (1868). — Graebe und Liebermann, A. Spl. **7**, 257 (1870). — Liebermann, B. **3**, 905 (1870). — Boettger und Petersen, A. **160**, 145 (1871); B. **4**, 226 (1871); **6**, 16 (1873). — Schmidt, J. pr. [2] **9**, 263 (1874).
[5]) Nath Dhar, Soc. **117**, 1001 (1920). [6]) Eckert, M. **35**, 297 (1914).
[7]) Battegay und Claudin, Bl. Mulh. **86**, 628 (1920).
[8]) Höchst, D.R.P. 167699 (1904); Frdl. **8**, 266.

Das 2,7-Dinitrochinon entsteht vorwiegend bei tagelangem Kochen von Anthracen mit reichlich verdünnter Salpetersäure[1]).

Höher nitrierte Produkte sind weder beim Anthrachinon noch beim 2-Methyl-anthrachinon bekannt geworden[2]).

Léger[3]) wies nach, daß die beim Nitrieren von Aloe entstehende Verbindung zu Unrecht als Tetranitro-anthrachinon betrachtet worden war, daß sie vielmehr aus unreinem Tetranitro-aloeemodin bestand.

### b) Eigenschaften.

Die Nitro-anthrachinone sind gut krystallisierende, blaßgelb bis tiefgelb gefärbte, oft unzersetzt sublimierbare Substanzen. Die Mononitroverbindungen lassen sich im Vakuum bequem destillieren und auf diese Weise wirksam reinigen[4]).

Die Nitrogruppen der Nitro-anthrachinone sind beweglicher als bei anderen aromatischen Nitroverbindungen; man kann sagen, daß schon eine alleinstehende Nitrogruppe im Anthrachinon die Beweglichkeit dieser Gruppe im *o*-Dinitro-benzol, nicht die geringe Beweglichkeit wie im Nitrobenzol besitzt, und zwar übertreffen die α-Derivate bei Austauschreaktionen die β-Derivate an Reaktivität. Nur in einem Punkte scheint der Austausch in β-Stellung erleichtert: die Nitro-anthrachinone lassen sich durch Erhitzen mit *Kaliummethylatlösungen* in Methoxy-anthrachinone überführen, was von Bedeutung für die Konstitutionsbestimmung ist; während nun Di-α-Derivate schwer, aber dann gleich beide Nitrogruppen austauschen, wird bei α-β-Derivaten leicht eine Nitrogruppe, und zwar die β-ständige, durch die Methoxylgruppe ersetzt[5]). Auch 2-Nitro-anthrachinon gibt leicht 2-Methoxy-anthrachinon[6]).

Andere Substituenten können natürlich die Reaktivität der Nitrogruppen weiterhin steigern, wie dies z. B. beim 4,8-Dinitro-anthrarufin[7]) und beim 2,4,6,8-Tetranitro-anthrachryson[8]) der Fall ist.

Gegen Arylaminogruppen werden Nitrogruppen, aber nur α-ständige, oft schon beim Kochen mit primären *aromatischen Aminen* vertauscht. *Chlor* bewirkt besonders bei α-Derivaten häufig einen Ersatz der Nitrogruppe durch Chlor. Beim Erhitzen mit *wäßrigen Alkalisulfitlösungen* tauschen die α-Verbindungen mit einigen Ausnahmen[9]) ihre Nitrogruppe gegen den Sulfosäurerest aus. Erhitzt man Nitro-anthrachinone in *Pyridin-* oder *Chinolinbasen*, so erfolgt, vielleicht nur bei α-Derivaten, glatter Ersatz der Nitrogruppe durch Hydroxyl. Ähnliches läßt sich durch Erhitzen mit *konzentrierter Schwefelsäure* erreichen, nur tritt dabei neben anderen Komplikationen leicht gleichzeitige Oxydation und Sulfierung ein. Alle Nitro-anthrachinone werden leicht zu den Aminen *reduziert*, durch *Alkalistannit* oder *Phenylhydrazin* zunächst zu Hydroxylamino-anthrachinonen.

---

[1]) Fritzsche, Z. **1869**, 114. — Anderson, A. **122**, 301 (1862).
[2]) Eder, Widmer und Bütler, Helv. **7**, 341 (1924).
[3]) Schunck, A. **39**, 1 (1841). — Léger, A. ch. [9] **6**, 318 (1916).
[4]) Ullmann, D.R.P. 281490 (1914); Frdl. **12**, 411. — Kaufler, B. **37**, 63 (1904).
[5]) Höchst, D.R.P. 167699 (1904); Frdl. **8**, 266. [6]) Kaufler, B. **37**, 65 (1904).
[7]) Bayer, D.R.P. 125579 (1900); Frdl. **6**, 335.
[8]) Höchst, D.R.P. 108420 (189-); Frdl. **5**, 306.
[9]) Fierz-David, D.R.P. 399741 (1923); Frdl. **14**, 859. — Eder und Manoukian, Helv. **9**, 679 (1926).

**Schema 6: Die Reaktionen der α-Nitro-anthrachinone.**

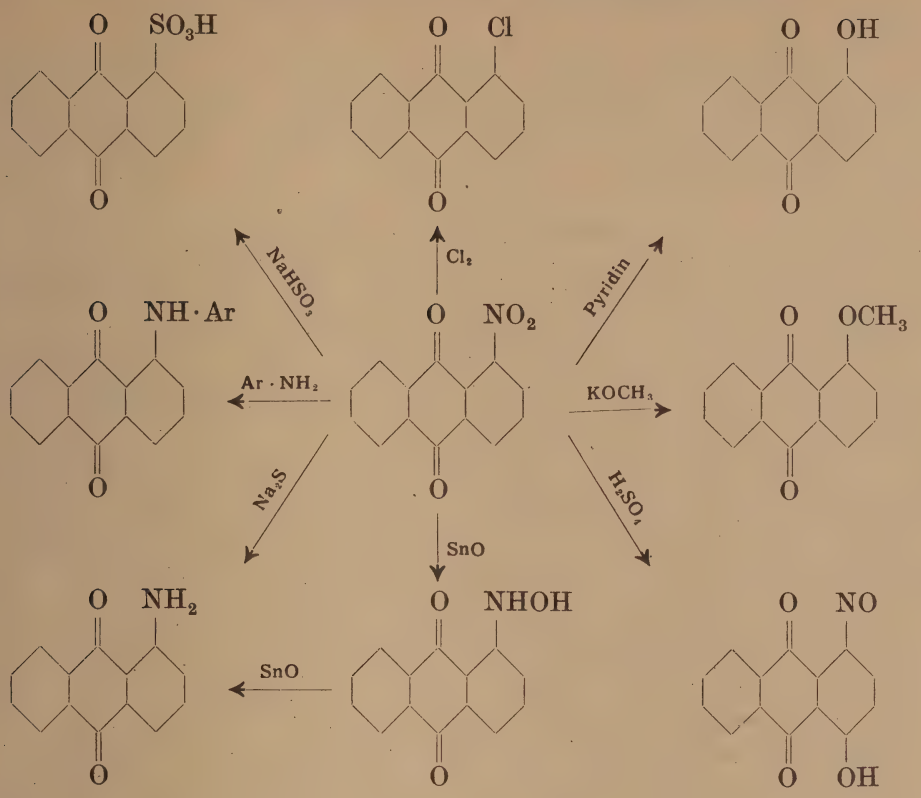



**Tabelle 37. Nitro-anthrachinone.**

| Stellung der Nitrogruppen | Schmelzpunkt | Farbe | Autor |
|---|---|---|---|
| 1 | 228° (korr.) | gelb | Graebe u. Blumenfeld, B. **30**, 1118. — Kopetschni, D.R.P. 363930 |
| | 230° | | Boettger u. Petersen, A. **166**, 147 |
| | 232,5—233° (korr.) | | Beisler u. Jones, Am. Soc. **44**, 2296 |
| 2 | 184—185° | gelb | Kaufler, B. **37**, 65 |
| | 184,5—185° (korr.) | | Scholl, Schneider u. Eberle, B. **37**, 4434 |
| 1,5 | 422° | hellgelb | Höchst, D.R.P. 167699 |
| 1,6 | 256° | gelblich | Höchst, D.R.P. 167699 |
| | 257—259° | | Eckert, M. **35**, 197 |
| 1,7 | 293° | schwefelgelb | Höchst, D.R.P. 167699 |
| | 295° | | Eckert, M. **35**, 297 |
| 1,8 | 312° | tiefgelb | Höchst, D.R.P. 167699 |
| | 310° | | Quayle u. Reid, Am. Soc. **47**, 2357 |
| 2,6 | > 330° | gelblich | Höchst, D.R.P. 167699 |
| 2,7 | 262° | wenig gefärbt | Höchst, D.R.P. 167699 |
| | 280° | | Schmidt, J. pr. [2] **9**, 263 |

α-Nitro-anthrachinon-oxime scheinen nicht befähigt zu sein, unter Abspaltung von salpetriger Säure Isoxazole zu geben, während bei Chlorderivaten eine entsprechende Umwandlung leicht ausführbar ist.

2,7-Dinitro-anthrachinon (Fritzsches „Reactif") bildet mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen charakteristische, gefärbte Additionsverbindungen.

1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon sind wichtige Ausgangsmaterialien für Polyoxy-anthrachinone (Anthracenblau).

## 9. Nitro-alkyl-anthrachinone.

Bei der Nitrierung der Anthrachinonhomologen liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie beim Anthrachinon. Die Nitrierung scheint durch die Anwesenheit von Methylgruppen erleichtert zu werden.

*1-Methyl-anthrachinon* haben O. Fischer und Ziegler[1]) in Abwesenheit von Schwefelsäure nitriert. Sie erhielten ein Mononitroderivat, dessen Konstitution sie aber nicht bestimmten.

*2-Methyl-anthrachinon* verhält sich bei schwacher Nitrierung wie Anthrachinon, bildet also in der Hauptsache ein α-Mononitroderivat, das 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon[2]). Analoge α-Mononitroderivate lassen sich aus *2-Äthyl-*, *Propyl-* und *Isopropyl-anthrachinon* durch Nitrierung mit entfärbter Salpetersäure (D: 1,52) und etwas Harnstoff in der Kälte herstellen[3]).

Aus 2-Methyl-anthrachinon erhielten Schaarschmidt und Stahlschmidt[4]) mit Salpeterschwefelsäure 65% der 1,5-Dinitroverbindung und 30% der 1,8-Verbindung. Eder, Widmer und Bütler[5]) finden 45% 1,5-Derivat und 15% 1,8-Derivat; sie haben noch drei weitere Methyl-dinitro-anthrachinone isoliert, aber nicht näher untersucht.

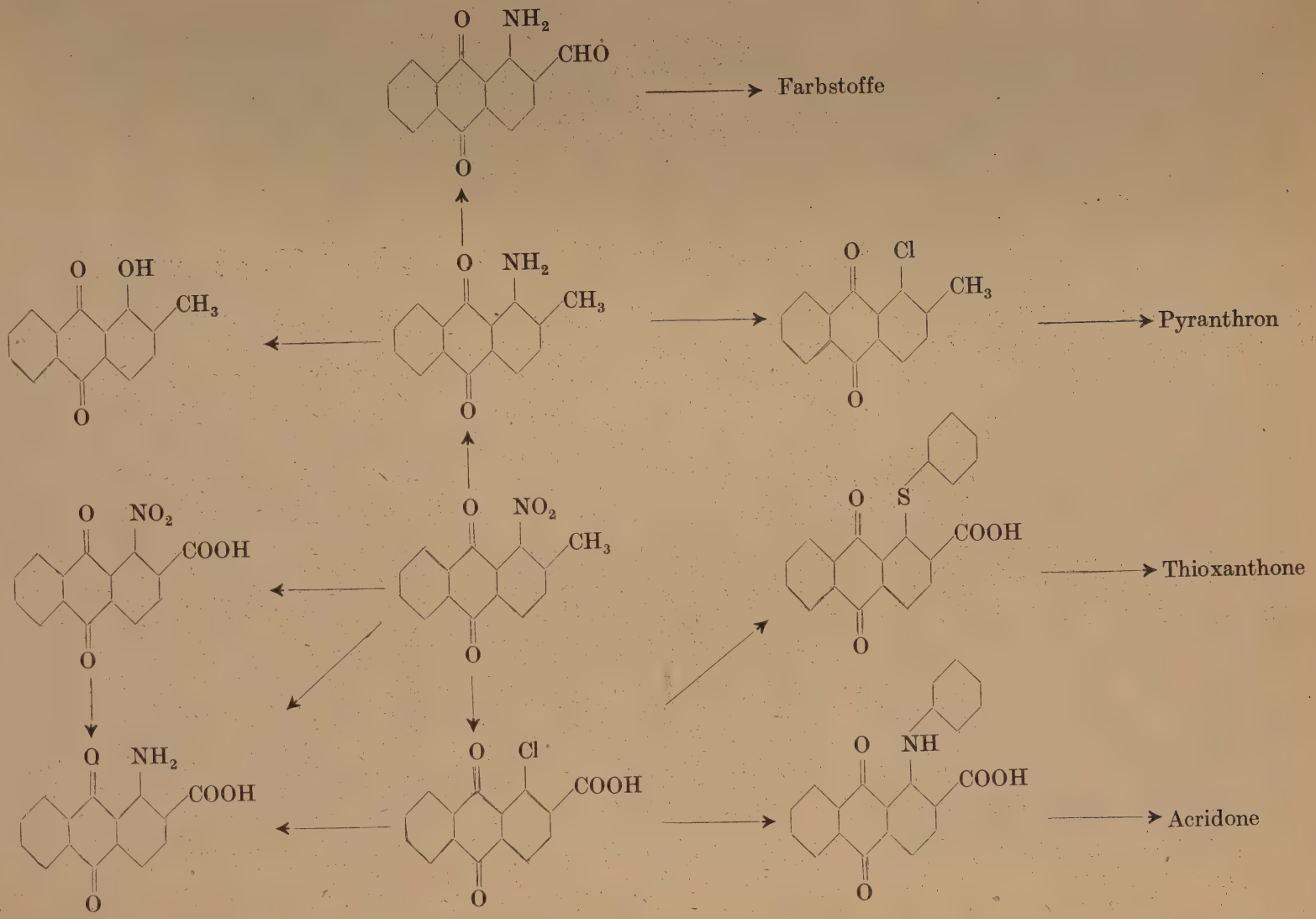
In eine der 1,5-Stellung entsprechende Stellung treten die Nitrogruppen bei *2,6-Dimethyl-anthrachinon*[6]) und bei *1,3,5,7-Tetramethyl-anthrachinon*[7]). Aus letzterem entsteht neben dem 1,3,5,7-Tetramethyl-4,8-dinitro-anthrachinon auch ein Tetranitroderivat. *1,3-Dimethyl-anthrachinon* gibt nach Scholl[8]) bei langer Behandlung mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) auch ein β-Nitroderivat, nämlich 1,3-Dimethyl-2,4-dinitro-anthrachinon, mit verdünnter Säure das homonukleäre α-Derivat. Gleichfalls nur homonukleäre Nitroderivate, aber alle drei möglichen, gibt übrigens 1-Oxy-3-methyl-anthrachinon[9]).

β-ständige Methylgruppen wirken in einigen Fällen auf die benachbarte α-ständige Nitrogruppe in dem Sinne, daß der Umsatz mit Sulfit erschwert wird. Man kann diesen Umstand dazu benutzen, um leichter angreifbare Isomere zu entfernen[10]). Der Austausch läßt sich beim 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon jedoch bewirken, wenn man bei höherer Temperatur und unter Druck, besonders in Gegenwart von Spuren Kupfer arbeitet, während Eisen die Reaktion verhindert[11]).

---

[1]) O. Fischer und Ziegler, J. pr. [2] **86**, 292 (1912).
[2]) Roemer und Link, B. **16**, 696 (1883). — Eder, Widmer und Bütler, Helv. **7**, 341 (1924). [3]) Scholl, Potschiwauscheg und Lenko, M. **32**, 687 (1911).
[4]) Schaarschmidt und Stahlschmidt, B. **45**, 3452 (1912).
[5]) Eder, Widmer und Bütler, Helv. **7**, 341 (1924). — Vgl. Locher und Fierz, Helv. **10**, 642 (1927). [6]) Seer, M. **32**, 158 (1911). [7]) Seer, M. **33**, 33 (1912).
[8]) Scholl, B. **43**, 353 (1910). [9]) Eder und Manoukian, Helv. **9**, 51 (1926).
[10]) Fierz-David, D.R.P. 399741 (1923); Frdl. **14**, 859. — Eder und Manoukian, Helv. **9**, 679 (1926). [11]) Locher und Fierz, Helv. **10**, 642 (1927).

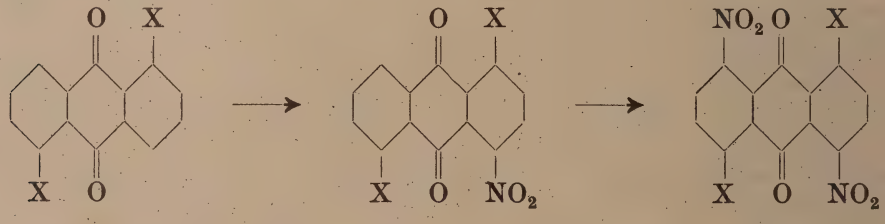
**Schema 7: 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon als Ausgangsstoff.**



*1-Nitro-2-methyl-anthrachinon* ist das wichtigste der homologen Nitroanthrachinone. Bei der *Reduktion* mit Natriumsulfid gibt es glatt 1-Amino-2-methyl-anthrachinon[1]), welches Ausgangsmaterial für Cyananthrol (S. 454) ist, ferner auch bequemes Ausgangsmaterial für andere Derivate des 2-Methyl-anthrachinons, wie 1-Halogen- oder 1-Oxy-2-methyl-anthrachinon. Bei der *Oxydation* gibt 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon die 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure, deren Reduktion 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure liefert (vgl. S. 498). Beim Chlorieren in Nitrobenzol liefert 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon unter gleichzeitigem Ersatz der Nitrogruppe und Oxydation der Methylgruppe die 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure, ein wichtiges Ausgangsmaterial für Acridone (S. 672) und Thioxanthone (S. 689). Bei der Bromierung in Nitrobenzol wird das $\omega$-Bromderivat des 1-Nitro-2-methyl-anthrachinons erhalten, welches durch Oxydation leicht in die Carbonsäure überzuführen ist. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge erleidet 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon eine interessante Umlagerung zu 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure (vgl. S. 500).

## 10. Halogen-nitro-anthrachinone.

Man kann sie sowohl aus Nitro- wie aus Halogen-anthrachinonen erhalten. Bei der *Nitrierung von Halogen-anthrachinonen* werden die Nitrogruppen in *p*-Stellung zu den Halogenatomen dirigiert, so daß also 1-Halogen-anthrachinon 1-Halogen-4-nitro-anthrachinon, die 1,5-Verbindung 1,5-Dihalogen-4-nitro- und 1,5-Dihalogen-4,8-dinitro-anthrachinon, die 1,8-Verbindung 1,8-Dihalogen-4-nitro- und 1,8-Dihalogen-4,5-dinitro-anthrachinon gibt[2]):




Der umgekehrte Weg, die *Einwirkung von Halogen auf Nitro-anthrachinone* führt bei Ausschluß von Wasser meist zum Ersatz der Nitrogruppe durch Halogen, weshalb man zunächst Nitro-anthrachinon-sulfosäuren durch Nitrieren der Sulfosäuren herstellt und dann die Sulfogruppen in wäßriger Lösung durch Halogen ersetzt, wobei ja die Nitrogruppen nicht angegriffen werden[3]). 1-Chlor-5-nitro-anthrachinon und 1-Chlor-8-nitro-anthrachinon sind auf diese Weise aus Anthrachinon-1-sulfosäure hergestellt worden.

Wird 1,8-Dinitro-2-methyl-anthrachinon mit Brom in Nitrobenzol erhitzt, so tritt, auch bei großem Überschuß an Brom, nur 1 Atom davon in die Seitenkette, ohne daß die Nitrogruppen angegriffen werden[4]).

Auch die bei den Halogen-anthrachinonen beschriebene Methode des Austausches von Sulfogruppen gegen Chlor durch Erhitzen mit Thionyl-

[1]) Roemer und Link, B. **16**, 696 (1883). — Scholl, B. **40**, 1696 (1907).
[2]) Bayer, D.R.P. 137782 (1900); Frdl. **6**, 1304; 249721 (1911); Frdl. **11**, 550
[3]) Ullmann und Kertész, B. **52**, 545 (1919).
[4]) Eder und Manoukian, Helv. **9**, 676 (1926).

chlorid auf ca. 170° ist zur Darstellung von Chlor-nitro-anthrachinonen anwendbar[1]).

Ein dritter Weg, die *Oxydation von Chlor-amino-anthrachinonen* mit Persulfaten ist von Kopetschni[2]) gezeigt worden. Man oxydiert entweder, wie beim 1-Chlor-2-amino-anthrachinon direkt zur Nitroverbindung, oder wie beim 1-Chlor-4-amino-anthrachinon zur Nitrosoverbindung, die mit Chromsäure den Nitrokörper gibt.

Im 1-Oxy-2,4-dinitro-anthrachinon läßt sich die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzen, wenn man die Verbindung mit Arylsulfochloriden in Gegenwart säurebindender Mittel behandelt. Kaliumcarbonat führt zu einfachem Austausch, also zu 1-Chlor-2,4-dinitro-anthrachinon, in Gegenwart von Diäthyl-anilin wird dagegen auch noch die β-ständige Nitrogruppe gegen Chlor ausgetauscht und somit 1,2-Dichlor-4-nitro-anthrachinon erhalten[3]).

Die Halogen-nitro-anthrachinone weisen keinerlei besondere Eigenschaften auf; es kann daher auf die Kapitel Halogen- und Nitro-anthrachinone verwiesen werden.

Tabelle 38.
**Chlor-nitro-anthrachinone.**

| Stellung d. Chloratome | Stellung d. Nitrogruppen | Schmelzpunkt | Darstellung | Autor |
|---|---|---|---|---|
| 4 | 1 | 259° | aus 1-Chlor-anthrachinon | Bayer, D.R.P. 137782<br>Eckert u. Steiner, M. 35, 1138 |
| 5 | 1 | — | aus 5 Nitro-anthrachinon-1-sulfos. | Bayer, D.R.P. 214150 |
| 6 | 1 | — | aus 5-Nitro-anthrachinon-2-sulfos. | Bayer, D.R.P. 214150 |
| 7 | 1 | — | aus 8-Nitro-anthrachinon-2-sulfos. | Bayer, D.R.P. 214150 |
| 8 | 1 | — | aus 8-Nitro-anthrachinon-1-sulfos. | Bayer, D.R.P. 214150 |
| 4,5 | 1 | — | aus 1,8-Dichlor-anthrachinon | Bayer, D.R.P. 249721 |
| 4,8 | 1 | 238° | aus 1,5-Dichlor-anthrachinon | Bayer, D.R.P. 249721 |
| 1 | 2 | 257—258° | aus 1-Chlor-2-amino-anthrachinon (direkte Oxydation) | Kopetschni, D.R.P. 363930 |
| 4,8 | 1,5 | — | aus 1,5-Dichlor-anthrachinon | Bayer, D.R.P. 137782 |
| 4,5 | 1,8 | — | aus 1,8-Dichlor-anthrachinon | Bayer, D.R.P. 137782 |

## 11. Anthrachinon-sulfosäuren.

### a) Darstellung.

1. In fast allen Fällen werden die Sulfosäuren des Anthrachinons durch *Sulfierung* gewonnen. Bei der Wichtigkeit, die den Sulfosäuren als Zwischenprodukten für die Gewinnung von Farbstoffen zukommt, hat man die Sul-

[1]) Höchst, D.R.P. 271681 (1911); Frdl. **11**, 547.
[2]) Kopetschni, D.R.P. 363930 (1914); Frdl. **14**, 850.
[3]) Ullmann, D.R.P. 332853 (1916); Frdl. **13**, 389.

fierung ziemlich genau studiert. Von andern Darstellungsweisen kommen in Frage:

2. *Oxydation von Anthracen-sulfosäuren.*

3. *Austauschreaktionen.*

Ganz im Gegensatz zu Anthracen, welches mit größter Leichtigkeit und sogar schon bei Temperaturen unterhalb 100° und von schwach verdünnter Schwefelsäure sulfiert wird, muß man beim Anthrachinon kräftigere Bedingungen anwenden, nämlich entweder mit konzentrierter Säure auf ca. 260° oder mit rauchender Schwefelsäure zwar nicht so hoch, aber immer noch über 100° für einige Stunden erhitzen. Sehr störend können dabei die Verluste durch gleichzeitige Oxydation des Anthrachinons werden. Die Verwendung schwachen Oleums ist übrigens immer der Verwendung konzentrierter Säure vorzuziehen, weil sich besonders bei den hohen Temperaturen, die letztere erfordert, die störenden Nebenreaktionen (Hydroxylierung) abspielen. Leichter soll angeblich die Sulfierung vonstatten gehen, wenn man dem Oleum katalytische Mengen Vanadinsulfat zufügt[1]). Quecksilbersulfat kürzt die Sulfierungszeit um 30 % ab, wirkt aber auch dirigierend.

Von der schweren Sulfierbarkeit des Anthrachinons wird bei der Luckschen Anthracenprobe, der quantitativen Bestimmung des Anthracens, Gebrauch gemacht, indem durch 10 Minuten langes Erhitzen des unreinen Anthrachinons mit rauchender Schwefelsäure von 16 % Anhydridgehalt auf wenige Grade über 100° die Verunreinigungen wasserlöslich gemacht werden, während Anthrachinon völlig unangegriffen bleibt (vgl. S. 48).

Im Gegensatz zu Nitrogruppen, welche, durch Nitrierung eingeführt, die $\alpha$-Stellungen des Anthrachinons außerordentlich bevorzugen, werden von den Sulfogruppen bei der Sulfierung in Abwesenheit von Katalysatoren fast ausschließlich $\beta$-Stellungen besetzt. Freilich ist auch das ohne Zusatz von Quecksilber gewonnene technische Sulfierungsprodukt nicht vollkommen frei von der $\alpha$-Monosulfosäure (ca. 3 %[2])), woraus sich erklärt, daß Liebermann und Bischof[3]), von technischer Anthrachinonsulfosäure ausgehend, über Anthracensulfosäure und -nitril eine $\beta$-Carbonsäure erhielten, die mit geringen Mengen des $\alpha$-Isomeren verunreinigt war.

Im wesentlichen ist aber das primäre Einwirkungsprodukt der Schwefelsäure die *Anthrachinon-2-sulfosäure*, und man kann diese Säure ziemlich frei von Disulfosäuren erhalten, wenn man entweder mit nur 2—3 Teilen Schwefelsäure bei 250—260° sulfiert und am besten abbricht, wenn noch etwa 20 % des Anthrachinons ungelöst sind[4]), oder wenn man mit Schwefelsäure von 20—40 % Anhydridgehalt bei ca. 140° sulfiert[5]). Auch hierbei bleibt ein Teil des Anthrachinons (ca. 25 %) unangegriffen. Da die Sulfosäure im Gegensatz zum Anthrachinon in Wasser leicht löslich ist, bietet die Trennung keine Schwierigkeiten. Auf Zusatz von Kochsalz scheidet sich das Natriumsalz aus. Sulfiert man mit mehr Schwefelsäure oder mit 40 %igem

[1]) Thümmler, D.R.P. 214156 (1904); Frdl. 9, 670.

[2]) Dünschmann, B. 37, 331 (1904). — Fierz-David, Helv. 10, 198 (1927).

[3]) Liebermann und Bischof, B. 13, 47 (1880). — Liebermann und Pleus, B. 37, 646 (1904). [4]) Graebe und Liebermann, A. 160, 130 (1871).

[5]) Kopp, J. 1878, 1187. — Fierz-David, Helv. 10, 216 (1927).

Oleum bei höherer Temperatur und mindestens so lange, bis beim Verdünnen kein Anthrachinon mehr ausgeschieden wird, so erhält man neben geringen Mengen der β-Sulfosäure oder auch ausschließlich Disulfosäuren, und zwar zu gleichen Teilen *2,6- und 2,7-Disulfosäure*[1]), auch α- und β-Disulfosäure genannt. Vgl. auch S. 352, 353.

*α-Sulfosäuren* konnte man denn auch lange Zeit nicht durch direkte Sulfierung, sondern nur durch Oxydation der entsprechenden Anthracensulfosäuren darstellen[2]). Von größter Wichtigkeit war daher die von R. E. Schmidt[3]) und Iljinsky[4]) unabhängig voneinander gemachte Entdeckung, daß die Sulfierung durch Gegenwart von Quecksilbersalzen in andere Bahnen gelenkt wird, in dem Sinne, daß in Gegenwart dieser Salze ebenso glatt, ja noch glatter α-Derivate erhalten werden, wie in ihrer Abwesenheit β-Derivate. Die benötigten Mengen von Quecksilberverbindungen, vornehmlich Mercurosulfat, sind meist so klein, daß sie als *katalytische Mengen* angesehen werden können; es ist aber wesentlich, die Salze in möglichst feiner Verteilung zur Wirkung kommen zu lassen. Bei milderer Einwirkung kann die *1-Sulfosäure* in einer Ausbeute von 97 % des sulfierten Anthrachinons neben 3 % 2-Sulfosäure erhalten werden[5]), bei stärkerer Einwirkung treten vor allem die *1,5- und 1,8-Disulfosäure* auf, von denen die erste sich schon nach Zusatz 60 grädiger Schwefelsäure, die zweite erst bei stärkerer Verdünnung abscheidet. Bei völliger Disulfierung entstehen etwa 47 % 1,5-Disulfosäure, 27 % 1,8-Disulfosäure, 5 % 1,6-Disulfosäure und 21 % 1,7-Disulfosäure[6]). Unter Bedingungen, bei denen praktisch keine Disulfosäuren auftraten, erhielt Coppens[7]) in Gegenwart von 1 % Mercurisulfat 84 % 1-Sulfosäure und 16 % 2-Sulfosäure, bei geringeren Quecksilbermengen sogar noch mehr von letzterer. Bei Quecksilber-Konzentrationen unter 0,5 % ist die relative Menge β-Sulfosäure proportional der Menge an Quecksilbersulfat.

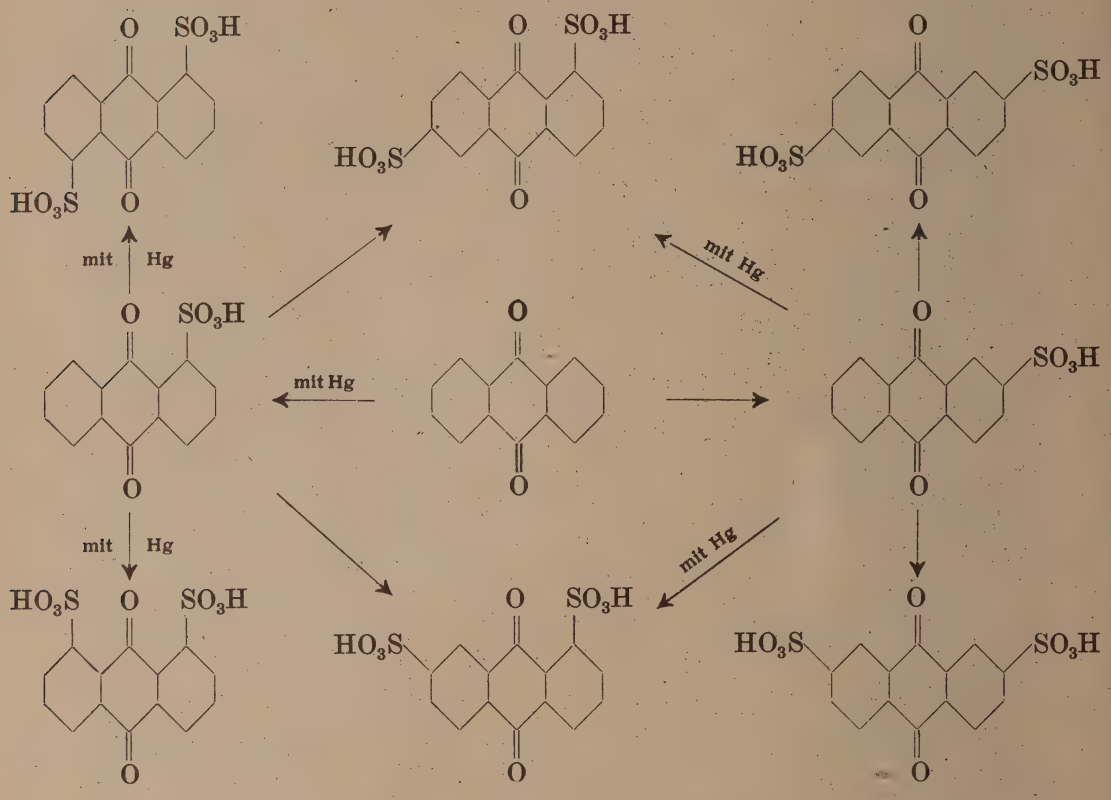
Die Wirkung des Quecksilbers erstreckte sich aber nicht nur auf Anthrachinon allein, sondern auch auf, wie es scheint, beliebige Derivate des Anthrachinons. Zunächst kann Anthrachinon-2-sulfosäure, die bei weiterer Sulfierung ohne Quecksilberzusatz die 2,6- und 2,7-Disulfosäure gibt, unter Quecksilberzusatz in ein Gemisch von *1,6- und 1,7-Disulfosäure* übergeführt werden[8]). Letzteres Gemisch soll angeblich auch in einer Operation aus Anthrachinon erhalten werden können, wenn man grobkörniges Quecksilbersulfat verwendet, das seine Wirkung erst entfaltet, wenn schon eine Sulfogruppe in das Anthrachinon, und zwar in β-Stellung eingetreten ist[9]). Chloranthrachinone[10]) und Oxy-anthrachinone[11]) geben bei der Sulfierung in Gegenwart von Quecksilber Sulfosäuren, die verschieden sind von denen, die ohne Quecksilberzusatz entstehen.

---

[1]) Graebe und Liebermann, A. **160**, 130 (1871).
[2]) Liebermann und Dehnst, B. **12**, 1288 (1878).
[3]) Bayer, D.R.P. 149801 (1902); Frdl. 7, 194; D.R.P. 157123 (1903); Frdl. 8, 230. — R. E. Schmidt, B. **37**, 66 (1904). [4]) Iljinsky, B. **36**, 4194 (1903).
[5]) Fierz-David, Helv. **10**, 198 (1927).
[6]) Fierz-David, Helv. **10**, 198 (1927). [7]) Coppens, Rec. **44**, 907 (1925).
[8]) Iljinsky, B. **36**, 4194 (1903); E. P. 10242 (1903); A. P. 851423, 826509, 826510; Fr. P. 332709. [9]) Wed., D.R.P. 202398 (1903); Frdl. **9**, 671.
[10]) Ullmann, D.R.P. 223642 (1909); Frdl. **14**, 579.
[11]) Wed., D.R.P. 205965 (1903); 210863 (1908); Frdl. **9**, 687—688.

Auch Borsäure vermag in gewissen Fällen orientierend bei der Sulfierung von Anthrachinonderivaten zu wirken[1]).

**Schema 8: Die Sulfierung des Anthrachinons.**

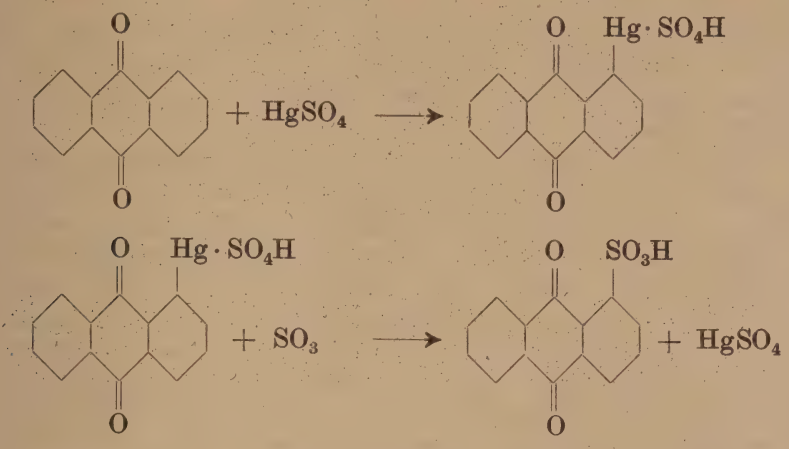



Die *Rolle des Quecksilbers* wollten Roux und Martinet darin erblicken, daß es die Reaktionstemperatur herabsetzt, ohne die Umwandlungsgeschwindigkeit zu beeinflussen. Das Natriumsalz der $\alpha$-Sulfosäure wird nach ihnen nämlich bei 180° angeblich in das Salz der $\beta$-Sulfosäure umgelagert, und bei der Sulfierung ohne Quecksilber ist vielleicht deshalb kein $\alpha$-Derivat zu fassen, weil es sich bei der hohen Temperatur umlagert[2]). Von anderer Seite wird jedoch eine solche Umlagerung bestritten[3]). Nach André Meyer[4]) bleibt reines anthrachinon-1-sulfosaures Kalium beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 170° unverändert, aber gerade auf Zusatz von Quecksilber findet rasch eine quantitative Umlagerung in das $\beta$-Salz statt; d. h. das $\alpha$-Salz wird unter dem katalytischen Einfluß des Quecksilbers hydrolysiert, und das entstandene Anthrachinon von neuem zur $\beta$-Säure sulfiert, die gegen Schwefelsäure beständig ist.

---

[1]) Bayer, D.R.P. 161035 (1904); Frdl. 8, 270.
[2]) Roux und Martinet, C. r. 172, 385 (1921).
[3]) Clough, Journ. Soc. Dyers Col. 38, 299 (1922). — Coppens, Rec. 44, 907 (1925). [4]) A. Meyer, C. r. 183, 519 (1926); 184, 609 (1927).

Coppens[1]) sieht die Wirksamkeit des Quecksilbers deshalb vielmehr in einer intermediären Bildung quecksilber-organischer Verbindungen begründet; die Sulfierung würde sich nach ihm also etwa folgendermaßen abspielen:




Die weitere Sulfierung der Disulfosäuren ist ziemlich schwierig; 2,6- und 2,7-Disulfosäure wenigstens werden dabei zerstört[2]). Aus der 1-Sulfosäure sollen sich jedoch beim Sulfieren in Abwesenheit von Quecksilber neben 1,6- und 1,7 Disulfosäure noch *Trisulfosäuren* bilden, und mit Quecksilberzusatz soll auch 2,6- und 2,7-Disulfosäure weiter sulfierbar sein[3]).

Von *speziellen Verfahren* der direkten Einführung von Sulfogruppen seien noch erwähnt die Bildung einer 2-Amino-anthrachinon-sulfosäure durch Erhitzen des Bisulfates von 2-Amino-anthrachinon auf 220—250°, zweckmäßig im Vakuum[4]), und die interessante Bildung von 2-Sulfosäuren durch Erhitzen von 1,4-Dioxy-, -Diamino- und -Amino-oxy-anthrachinonen mit wäßrigen Sulfiten[5]). Besonders weil die Reaktion durch Oxydationsmittel wie $MnO_2$, $PbO_2$ und Natriumhypochlorit beschleunigt wird, hat man allen Anlaß, anzunehmen, daß man es hier mit einer Addition von Sulfit an *p*-Chinone, -Chinonimide und -Chinondiimide zu tun hat.

Die Sulfierung von Anthrachinonfarbstoffen hat im allgemeinen wenig Bedeutung, wenn es sich um Beizenfarbstoffe handelt, sie spielt aber eine Rolle bei der Herstellung wasserlöslicher Säurefarbstoffe (vgl. S. 436).

Die Darstellung von Anthrachinon-sulfosäuren durch *Oxydation der Anthracen-sulfosäuren*[6]) kommt heutzutage auch für kleine Mengen nicht mehr in Frage, seitdem man gelernt hat, je nach den Bedingungen $\alpha$-, $\beta$- und auch $\alpha,\beta$-Sulfosäuren des Anthrachinons direkt zu erzeugen.

---

[1]) Coppens, Rec. **44**, 907 (1925). — Vgl. Iljinsky, B. **36**, 4194 (1903). — Liebermann und Pleus, B. **37**, 646 (1904). — Friedländer, Jahrb. d. Chem. **13**, 429 (1903). — Dimroth und v. Schmaedel, B. **40**, 2411 (1907).

[2]) Iljinsky, B. **36**, 4194 (1903).

[3]) Iljinsky, B. **36**, 4194 (1903). — Wed., D.R.P. 170329 (1903); Frdl. **8**, 233; 202398 (1903); Frdl. **9**, 671; 205965 (1903); Frdl. **9**, 687.

[4]) Griesh.-El., D.R.P. 277393 (1914); Frdl. **11**, 553.

[5]) Bayer. D.R.P. 287867 (1914); 288474 (1914); 289112 (1914); Frdl. 11, 436—438.

[6]) Caro, Graebe und Liebermann, B. **3**, 359 (1870). — Liebermann und Dehnst, B. **12**, 1288 (1878). — Perkin, A. **158**, 319 (1871).

Nur in relativ wenigen Fällen sind bisher Sulfogruppen durch Ersatz anderer Substituenten eingeführt worden. So tauschen fast alle *α-Nitroanthrachinone* beim Erhitzen *mit wäßrigen Natriumsulfitlösungen* ihre Nitrogruppen gegen den Sulfosäure-Rest aus[1]), wenn sich auch bisweilen überraschende Unterschiede bei den einzelnen Nitrokörpern zeigen. So bleibt 1,5-Dinitro-2-methyl-anthrachinon auch bei langem Kochen mit Sulfit unangegriffen, während sich 1,8-Dinitro-2-methyl-anthrachinon verhältnismäßig gut umsetzt[2]). Auch 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon ist beständig gegen Sulfit[3]). Halogenatome dürften bisweilen beim Behandeln mit Schwefelsäure durch Sulfogruppen ersetzt werden, meist tritt jedoch einfach Sulfierung der Halogen-anthrachinone[4]) oder Bildung von Oxy-anthrachinonen[5]) ein. Das Halogen der 1-Amino-2-halogen-4-arylamino-anthrachinone kann wie Nitrogruppen durch Erhitzen mit wäßrigen Sulfiten diesen Austausch erleiden[6]). Ebenso entsteht Anthragallol-sulfosäure aus Brom-anthragallol[7]).

Die *Anthrachinon-mercaptane* gehen bei intensiver *Oxydation* in Sulfosäuren über, und man kann auf diese Weise manche auf anderm Wege schwer oder gar nicht zugängliche Säure, wie z. B. Anthrachinon-1,2-disulfosäure und 2-Methyl-anthrachinon-3-sulfosäure erhalten[8]).

## Zur Geschichte der Quecksilbersulfierung.

(Privatmitteilung von M. Iljinsky.)

Bei der Wiederaufnahme der Fabrikation in der Alizarinfabrik von Ludwig Rabeneck Sololew in Moskau nach dem Stillstand zu Ostern 1891 fielen die Alizarinausbeuten plötzlich um etwa 18—20 % geringer aus, als es sonst der Fall gewesen war. Man arbeitete damals direkt auf den sog. Gelbstich, durch das übliche Verschmelzen der auf Zusatz von Sulfat gekalkten Disulfosäuren ohne weitere Trennung mit Ätznatron und Salpeter. Das Anthrachinon wurde in größeren Portionen von der Firma R. Wedekind & Co. in Uerdingen a. Rh. bezogen. Es war eine zur damaligen Zeit übliche, zum Schluß mit überhitztem Dampf sublimierte Ware von 97—98 % Reingehalt. Von jeder Sendung wurden regelmäßig größere Kontremuster zurückgestellt. Es traf sich nun, daß nach dem Stillstand gerade eine neue Partie Anthrachinon in Angriff genommen wurde. Genau dasselbe schlechte Ergebnis wurde bei dem zweiten und dem dritten Ansatz von derselben Anthrachinonpartie erzielt. Die sofort angestellten Parallel-Laboratoriumsversuche mit der vorhergehenden sowie der neuen Anthrachinonpartie ergaben mit völliger Sicherheit, daß die Ursache an stark verminderten Alizarinausbeuten nur in der veränderten Anthrachinonqualität zu suchen sei. Da dem Anthrachinon weder äußerlich noch analytisch etwas Besonderes anzumerken war, hatte man es hier offenbar mit einer katalytischen Erscheinung zu tun. Wie aber hinter das Wesen der Reaktion zu kommen, nach welcher Richtung hin Ver-

---

[1]) R. E. Schmidt, B. **37**, 66 (1904). — Bayer, D.R.P. 164292 (1903); Frdl. **8**, 231; 167169 (1903); Frdl. 8, 232. [2]) Eder und Manoukian, Helv. **9**, 679 (1926).
[3]) Fierz-David, D.R.P. 399741 (1923); Frdl. **14**, 859.
[4]) Bayer, D.R.P. 217552 (1908); Frdl. **9**, 675. [5]) Fr. P. 385358.
[6]) Bayer, D.R.P. 288878 (1914); Frdl. **12**, 453.
[7]) Bayer, D.R.P. 125575 (1899); Frdl. **6**, 331.
[8]) Nawiasky, Z. ang. Chem. **1913**, 438. — Griesh.-El.. D.R.P. 290084 (1914); Frdl. **12**, 439.

suche anstellen? Wies die vermeintlich katalytisch giftig wirkende Substanz einen sauren oder einen basischen Charakter auf? Die Behandlung des sog. Giftanthrachinons mit verdünnter Natronlauge entgiftete das Produkt nicht. Ebenso resultatlos verlief das Auskochen des Giftproduktes mit verdünnter Schwefelsäure. Selbst das Umlösen aus konz. Schwefelsäure führte nicht zum Ziele. Das Anthrachinon blieb vergiftet. Vielleicht bildete die betreffende giftige Base ein unlösliches Sulfat, weshalb man versuchte, das Produkt mit verdünnter Salzsäure auszukochen. Die Wirkung war überraschend! Das mit verdünnter Salzsäure behandelte, ausgewaschene und getrocknete Produkt ergab bei der Sulfierung usw. nicht nur die bis dahin als normal gegoltenen Alizarinausbeuten, sondern etwa um 3—4 % höhere Ausbeuten. Die Feststellung aller dieser Verhältnisse nahm etwa 2 Wochen in Anspruch. Die auf Lager befindlichen „Gift-Anthrachinon-Partien" wurden einer Vorbehandlung mit verdünnter Salzsäure unterworfen, und der Betrieb ging nun seinen normalen Gang weiter. Natürlich wurde versucht, die vermeintliche Giftbase als solche zu fassen, zu welchem Zweck größere Mengen salzsauren Filtrates eingedampft wurden. Es stellte sich aber überraschenderweise heraus, daß durch Salzsäure aus dem „Giftanthrachinon" nichts herauszulösen war. Nun wurde einfach eine geringe Menge (etwa 1 %) Kochsalz direkt zur Sulfierung von Giftanthrachinon zugesetzt. Der Erfolg war wiederum überraschend: Sofort etwa 107 % Alizarinausbeute! Es wurde nach Uerdingen gedrahtet: „Setzt Schwarzkessel etwa 1 % Kochsalz zu." Diese einfache Operation entgiftete das Anthrachinon völlig.

Die Tatsache, daß man Anthrachinon durch Zusatz von Kochsalz zum sog. Schwarzkessel entgiften kann, brachte bald auf die Vermutung, daß die Giftquelle in den die technische Schwefelsäure verunreinigenden Beimengungen zu suchen sei. Was könnte es aber sein? Selen, Arsen wurden zugesetzt — vergeblich, die Giftwirkung blieb aus. Zusätze von verschiedenen Metallen ergaben zunächst das gleich negative Resultat, bis der Übeltäter endlich im Quecksilber erwischt wurde. Es stellte sich heraus, daß durch Zusatz von Quecksilber jeglicher Grad von Giftigkeit erzielt werden könne. Um die Ausbeute um etwa 15 % herunter zu bringen, wie es bei den uns zuerst die Erscheinung zeigenden Anthrachinonpartien der Fall war, genügte ein Zusatz von $^1/_{200}$ % Quecksilber. Zusatz von 1 % Quecksilber ergab Alizarinausbeuten von 15—20 % (anstatt 107—108 %). Es stellte sich aber schon damals heraus, daß ein gleichzeitiger Zusatz von 1 % Kochsalz neben 1 % Quecksilber genüge, um die normalen Alizarinausbeuten wiederum zu erzielen. Arbeitet man auf Zusatz von Kochsalz und Quecksilber, so kann man im Laufe der Sulfierung am Kolbenhalse und am Thermometerrohr Ansätze eines weißen krystallinischen Sublimats beobachten, welches sich als $HgCl_2$ erweist. Diese Verbindung bildet sich, wohl infolge ihres Flüchtigkeitsvermögens aus dem Quecksilbersulfat, selbst in Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure und Oleum. Da das Sublimieren von $HgCl_2$ erst nach und nach erfolgt, bleibt immerhin unerklärlich, warum die noch in Lösung befindlichen Anteile von Quecksilber nicht $\alpha$-orientierend wirken, es sei denn, daß dem Quecksilberchlorid dieses Orientierungsvermögen aus dem einen oder anderen Grunde abgehen soll.

Ähnlich wie Kochsalz wirkt Bromnatrium, wenn auch schwächer. Jodkalium wirkt noch schwächer. Die von mir beim Sulfieren von Anthrachinon

auf Zusatz von Quecksilber zuerst 1891 erhaltenen Produkte wurden sofort als Anthrachinonsulfosäuren erkannt. Diese von den damals bekannten gewöhnlichen Sulfosäuren von Anthrachinon verschiedenen Sulfoderivate, welche die gewöhnliche Natronschmelze nicht vertrugen, ließen sich ausgezeichnet mit Hilfe der zuerst von mir angewandten „Kalkschmelze" glatt in α-Oxyanthrachinon überführen. Es wurden von mir auf diesem Wege das 1-Oxyanthrachinon, sowie auch die 1,5- bzw. 1,8-Dioxyanthrachinone erhalten und als solche identifiziert. Somit war auch die Natur der auf Zusatz von Quecksilber entstehenden Sulfoderivate endgültig aufgeklärt. Das geschah im Sommer 1891.

Bekanntlich wird es heutzutage allgemein angenommen, daß auch in Abwesenheit von Quecksilber neben überwiegenden Mengen β-Sulfosäuren geringe Mengen α-Sulfosäure stets gebildet werden[1]). Demgegenüber möchte ich betonen, daß bei völligem Ausschluß von Quecksilber bzw. in Gegenwart von Kochsalz ausschließlich β-Sulfoderivate entstehen. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß die verschiedentlich erhaltenen Spuren von α-Sulfosäure, bei den vermutlich quecksilberfreien Anthrachinonsulfierungen dennoch auf gewisse, wenn auch minimale Mengen von Quecksilber zurückzuführen seien. Anthrachinon ist geradezu als Akkumulator von Quecksilber zu betrachten, wegen seiner Fähigkeit, jede Spur dieses Metalles aus der Schwefelsäure, mit der es in Berührung gekommen ist, an sich zu ziehen.

Leider wurde zur damaligen Zeit die außerordentliche Tragweite dieser Erfindung weder von L. Rabeneck noch von der Firma R. Wedekind & Co. richtig erkannt. „Diese Sulfosäuren und die daraus entstehenden Oxyanthrachinone färben ja nicht" hieß es damals. Selbst als ich aus dem auf neue Weise hergestellten Anthrarufin das jetzige Alizarinsaphirol dargestellt hatte (ebenfalls 1891) wurde dieser schöne Farbstoff von den schlauen Färbern als seifenunecht verworfen. Wir wollen, hieß es, das Verfahren geheimhalten; seien wir doch froh, daß wir auf diese Weise etwa 3—4 % höhere Alizarinausbeuten erzielen (?) als die Konkurrenz.

Ich möchte noch an dieser Stelle die Frage nach der Umlagerungsfähigkeit der α-Anthrachinonsulfosäuren kurz berühren. Bereits 1891 wurde von mir die Beobachtung gemacht, daß das in Gegenwart von 1 % Quecksilber erhältliche Disulfosäurengemenge beim weiteren Erhitzen der Sulfomasse, auf etwa 190—200—210°, bei der Verarbeitung und Verschmelzung der so entstehenden Disulfosäuren wiederum normale Ausbeuten an Anthra- bzw. Flavopurpurin liefert, — ein Beweis, daß die Umlagerung bei Einhaltung gewisser Reaktionsbedingungen zweifellos zustande kommt.

Alle diese Aufzeichnungen schreibe ich aus dem Gedächtnis, da ich nicht im Besitze meiner damaligen Versuchsnotierung bin. Augenblicklich bin ich mit meinen Mitarbeitern dabei, alle diese Versuche, evtl. in erweitertem Maßstabe, zu wiederholen. Aus meiner früheren Tätigkeit weiß ich, daß Quecksilber nicht etwa die einzige Substanz ist, welche Anthrachinonsulfierungen zu beeinflussen vermag. Auch Spuren von Fett beeinflussen die Anthrachinonsulfierungen im schlechten Sinne — es bilden sich dunklere Produkte und die Ausbeuten sinken. Das Spuren von Fett enthaltende Anthrachinon gibt bei der üblichen Analyse etwa um 1 % geringere Werte. Darüber entstand

---

[1]) Vgl. Dünschmann, Ber. 37, 331 (1904). — Liebermann und Pleus, Ber. 37, 646 (1904).

seinerzeit eine ganze Korrespondenz der Firma L. Rabeneck mit Wedekind & Co. — unter der Bezeichnung „Fettchinon". Dieser Störung lag die Tatsache zugrunde, daß Wedekind & Co. eine Zeitlang Anthrachinon in alten Fettfässern geliefert haben[1]).

### b) Eigenschaften und funktionelle Derivate.

Die freien, sehr starken Säuren sind gelbe, auch in kaltem Wasser meist sehr leicht, in Säuren dagegen schwerer lösliche Substanzen, die als solche von keinem besonderen Interesse sind. Zu ihrer Isolierung und zu weiteren Umsetzungen dienen ihre Alkali- und Erdalkalisalze, die vielfach charakteristische Unterschiede in der Löslichkeit zeigen, im ganzen aber, einschließlich der Natriumsalze, in Wasser wenig löslich sind. Das Natriumsalz der technisch wichtigen β-Sulfosäure führt wegen seines Aussehens (silberige Blättchen) den technischen Namen „*Silbersalz*"; es scheidet sich ab, wenn die Sulfierungsschmelze nach der Abtrennung des unangegriffenen Anthrachinons mit Kochsalz gesättigt wird. Noch mehr sollen sich die meist schwer löslichen Arylaminsalze zur Charakterisierung und Trennung der Sulfosäuren empfehlen[2]), wie man auch andererseits die 2-Sulfosäure zur Isolierung des α-Lobelins aus wäßrigen Lösungen vorgeschlagen hat[3]). Die Salze der Disulfosäuren sind leichter löslich. Ausführliche Angaben über die Löslichkeit der Salze sowie die Trennung der Säuren macht Fierz-David[4]). Zur technischen Trennung der β-Salze vgl. S. 353.

Der *Nachweis* von α-Sulfosäuren neben β-Sulfosäuren gelingt auf Grund des Umstandes, daß erstere in wäßriger Lösung ihrer Salze sehr gut mit Alkylmercaptanen reagieren, letztere nur zu ca. 1 %. Es können auf diese Weise bis zu 1,5 % α-Sulfonat im „Silbersalz" nachgewiesen werden[5]).

Die *Nitrierung* verläuft in bezug auf die Stellung, welche die Nitrogruppen einnehmen, wie beim Anthrachinon: es werden mit Vorliebe α-Stellen besetzt. Die 1-Sulfosäure liefert dementsprechend die 1,5- und 1,8-Nitrosulfosäure[6]); die 2-Sulfosäure gibt das 1,6- und 1,7-Derivat[7]) (Claus' α- und β-Nitro-anthrachinon-sulfosäure). Ein Mononitroderivat entsteht auch aus der 2,6-Disulfosäure[8]).

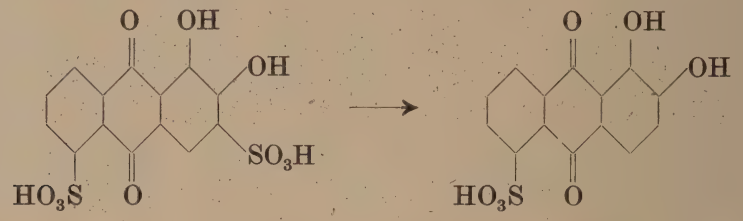
Eine *Sulfierung* über Disulfosäuren hinaus ist vielleicht in Ausnahmefällen möglich; durch Erhitzen mit Oleum können aber leicht durch *Oxydation* Hydroxylgruppen in die Sulfosäuren eingeführt werden[9]).

Erhitzt man jedoch die Sulfosäuren mit Schwefelsäure von nur 80 % auf ca. 180°, evtl. unter Zusatz von Borsäure oder Quecksilber[10]), so werden

---

[1]) Auch diese Verhältnisse wollen wir jetzt aufzuklären versuchen. Iljinsky.
[2]) A. G. Perkin und Sewell, Journ. Soc. Chem. Ind. **42**, T. 27; C. **1923**, I, 154.
[3]) Chem. Fabrik vorm. Sandoz, Schwz. P. 102143 (1923); C. **1924**, II, 1015.
[4]) Fierz-David, Helv. **10**, 196 (1927). — Vgl. Crossley, Am. Soc. **37**, 2178 (1915). [5]) Reid, Mackall und Miller, Am. Soc. **43**, 2104 (1921).
[6]) R. E. Schmidt, B. **37**, 66 (1904). — Bayer, D.R.P. 164293 (1903); Frdl. **8**, 235. — Ullmann und Kertész, B. **52**, 545 (1919).
[7]) Claus, B. **15**, 1514 (1882). — Lifschütz, B. **17**, 899 (1884). — R. E. Schmidt, B. **37**, 66 (1904). — Frobenius und Hepp, B. **40**, 1048 (1907).
[8]) Claus und Schneider, B. **16**, 907 (1883).
[9]) Bayer, D.R.P. 155045 (1903); Frdl. **7**, 184; 172688 (1904); Frdl. **8**, 259.
[10]) Bayer, D.R.P. 160104 (1903); Frdl. **8**, 236. — Fierz-David, Helv. **10**, 225 (1927).

meistens die *Sulfogruppen* glatt *eliminiert*, also durch Wasserstoff ersetzt. Wie fast überall in der Anthrachinonchemie sind auch hier die $\alpha$-ständigen Gruppen beweglicher als die $\beta$-ständigen. Die reinen $\beta$-Sulfosäuren des Anthrachinons, 2-Sulfosäure, 2,6- und 2,7-Disulfosäure bilden selbst bei Anwesenheit von Katalysatoren nur spurenweise Anthrachinon[1]). Aus Disulfosäuren wird manchmal nur eine Sulfogruppe leicht und glatt abgespalten[2]) und diese kann dann ausnahmsweise gerade eine $\beta$-ständige sein, wie im Falle der Alizarin-3,5-disulfosäure, bei der unter dem Einfluß der beiden Hydroxylgruppen im gleichen Kern ganz glatt die Sulfogruppe in 3-Stellung eliminiert werden kann[3]):




Auch in anderen Fällen scheint bisweilen die Anwesenheit anderer Substituenten die Abspaltung erheblich zu erleichtern, so wird Dinitro-anthrachryson-disulfosäure schon beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure auf 130—160° in Dinitro-anthrachryson übergeführt[4]), und 2-Methyl-anthrachinon-1-sulfosäure verliert beim Erhitzen mit Monohydrat oder Oleum in Gegenwart von Mercurosulfat bereits bei 120—130° innerhalb ½ Stunde ihre Sulfogruppe[5]), woraus sich auch die Unmöglichkeit erklärt, diese Sulfosäure durch Sulfieren des 2-Methyl-anthrachinons zu erhalten. Die Abspaltung der Sulfogruppe aus Diamino-anthrarufin-sulfosäure geht nur dann in befriedigender Weise vor sich, wenn man gewisse Reduktionsmittel wie Stannochlorid, Metalle, Phenol, Amine, Zucker zusetzt[6]). Sehr vorsichtig muß man bei der Desulfierung von 1-Brom-amino-sulfosäuren sein, weil hierbei sehr leicht eine Wanderung des Broms nach der Stelle eintritt, die vorher von der Sulfogruppe besetzt war. Man kann diese Abwanderung vermeiden, wenn

---

[1]) Fierz-David, Helv. **10**, 224 (1927). — Es wäre gewiß eine lohnende Aufgabe, aus 2,6-Anthrachinondisulfosäure die Anthrachinon-2-sulfosäure zu erhalten, da dieselbe in das wertvolle 1,2-Dioxy-anthrachinon übergeführt werden könnte, anstatt sich, wie es bei der 2,6-Disulfosäure der Fall ist, mit dem weniger geschätzten Flavopurpurin begnügen zu müssen. Die isomere 2,7-Disulfosäure scheint einen noch festeren Bau eigen zu haben, dies ist aber praktisch ohne Belang, da daraus mit Leichtigkeit das in der Alizarinfärberei sehr beliebte Anthrapurpurin zu erhalten ist. Die Starrheit dieser beiden Systeme (2,6- bzw. 2,7-Disulfosäure geht so weit, daß diese Disulfosäuren sich nicht nitrieren lassen. (Bekanntlich entstehen Nitroderivate der Anthrachinonmonosulfosäuren mit Leichtigkeit.) Die 2-Monosulfoverbindung läßt sich wie bekannt unter gewissen Umständen (konzentrierte Schwefelsäure + Chlor) in die 1,4-Dichloranthrachinon-2-sulfosäure überführen. Anthrachinon-2,6-disulfosäure nimmt unter diesen Umständen kein Chlor auf. Wir haben hier mit einer eigentümlichen Passivität der Kernwasserstoffe des Moleküls zu tun. M. Iljinsky (Priv.-Mitt.)

[2]) Bayer, D.R.P. 56951 (1890); Frdl. **3**, 269.

[3]) Wed., D.R.P. 210863 (1908); Frdl. **9**, 688.

[4]) Höchst, D.R.P. 71964 (1893); Frdl. **3**, 244; 77720 (1894); Frdl. **4**, 338.

[5]) Locher und Fierz, Helv. **10**, 642 (1927).

[6]) Bayer, D.R.P. 190476 (1906); Frdl. **9**, 712.

man mit starker Säure und Quecksilber arbeitet oder aber nur so lange und so hoch erhitzt, als gerade zur Abspaltung nötig ist[1]).

Außer durch *Hydrolyse* können Sulfogruppen auch durch *Reduktion* entfernt werden. Hexaoxy-anthrachinon-disulfosäure gibt so bei der Reduktion mit Metallen in wäßrig saurer Lösung bei Temperaturen über 100° Schwefelwasserstoff und sehr reines Hexaoxy-anthrachinon[2]). Anthrachinon-2-sulfochlorid geht beim Kochen mit Natriumamalgam und Alkohol zu 90 % in Anthrachinon über[3]). Bei vorsichtiger Reduktion werden jedoch aus Anthrachinon-sulfosäuren die Anthracen-sulfosäuren erhalten (vgl. S. 109[4])).

Intramolekular kann eine reduktive Eliminierung von Sulfogruppen mit größter Leichtigkeit bei gewissen Leuko-anthrachinon-sulfosäuren wie Leukochinizarin-2-sulfosäure und Leuko-p-diamino-anthrarufin-sulfosäure (Alizarinsaphirol SE) stattfinden[5]). Erhitzt man diese (in nichtalkalischer Lösung hergestellten) Verbindungen mit Sodalösung, so fallen auch bei Luftabschluß sofort Chinizarin bzw. Diamino-anthrarufin aus:

Der *Austausch* der Sulfogruppe *gegen die Hydroxylgruppe* erfolgt durch Alkali- oder Erdalkalischmelze, die bei Anwesenheit zweier Sulfosäure-Reste häufig so geleitet werden kann, daß nur einer und zwar der α-ständige ersetzt wird. Bei höherer Schmelztemperatur tritt regelmäßig oxydative Einführung neuer Hydroxylgruppen in die Kerne auf. Sie kann wirksam durch sog. Kalk-Druckschmelze unterbunden werden, d. h. durch Erhitzen mit Ätzkalk und Wasser unter Druck und Luftabschluß. Vgl. S. 308.

*Methoxygruppen* können an Stelle der Sulfogruppen beim Erhitzen der Sulfosäuren mit wäßrig-methylalkoholischem Kali treten; dieser Umsatz gelingt aber nur bei α-Sulfosäuren[6]), während die β-Säuren den Ausschluß von Wasser fordern[7]). Erhitzen mit wäßrigen Phenolaten führt analog zu Phenoxy-anthrachinonen.

Einen *Austausch gegen die Aminogruppe* kann man durch Erhitzen der Anthrachinon-sulfosäuren mit 25 %igem Ammoniak auf ca. 190° erzielen[8]), desgleichen können die α-Säuren leicht in Alkyl- oder Arylamino-anthrachinone übergeführt werden[9]).

---

[1]) Bad., D.R.P. 263395 (1911); Frdl. 11, 555; 265727 (1911); Frdl. 11, 556; 266563 (1911); Frdl. 11, 557. [2]) Bayer, D.R.P. 103898 (1897); Frdl. 5, 267.

[3]) Mac Houl, B. 13, 632 (1880).

[4]) Liebermann, A. 212, 55 (1882). — Liebermann und Bollert, B. 15, 226, 852 (1882). — Schüler, B. 15, 1807 (1882). — R. E. Schmidt und Tust, B. 37, 70 (1904). — Dienel, B. 38, 2863 (1905). — Lampe, B. 42, 1413 (1909). — Agfa, D.R.P. 21178 (1882); Frdl. 1, 538. [5]) Marschalk, Bl. [4] 41, 943 (1927).

[6]) R. E. Schmidt, B. 37, 66 (1904).

[7]) Bayer, D.R.P. 156762 (1903); Frdl. 8, 240; 166748 (1904); Frdl. 8, 241.

[8]) v. Perger, B. 12, 1566 (1878). — Roemer, B. 15, 224 (1882). — Liebermann und Bollert, B. 15, 229 (1882). — Bayer, D.R.P. 149801 (1902); Frdl. 7, 194.

[9]) Bayer, D.R.P. 175024 (1902); Frdl. 8, 283; 181722 (1903); Frdl. 8, 284.

Tabelle 39.

**Anthrachinon-sulfosäuren.**

| Stellung der Sulfogruppen[1]) | Schmelzpunkt der Säure | Schmelzpunkt des Chlorids | Schmelzpunkt des Anilids | Autor |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 218° | 214° | 214° | Fierz-David, Helv. **10**, 199<br>Bayer, D.R.P. 149801; 164292 |
| 2 | unscharf | 197° | 191° | Fierz-David, Helv. **10**, 218<br>Graebe u. Liebermann, A. **160**, 130 |
| 1,5 | 310—311° (Zers.) | 265—270° (Zers.) | 269—270° (Zers.) | Fierz-David, Helv. **10**, 203<br>Bayer, D.R.P. 157123; 164292; 167169<br>Liebermann u. Dehnst, B. **12**, 1288 |
| 1,6 | 215—217° (Zers.) | 197—198° (Zers.) | 227—228° (Zers.) | Fierz-David, Helv. **10**, 207<br>Wed., D.R.P. 170329<br>Bayer, D.R.P. 167169 |
| 1,7 | — (Zers.) | 231—232° (Zers.) | 237—238° (Zers.) | Fierz-David, Helv. **10**, 208<br>Wed., D.R.P. 170329<br>Bayer, D.R.P. 167169 |
| 1,8 | 293—294° (Zers.) | 222—223° (Zers.) | 237—238° (Zers.) | Fierz-David, Helv. **10**, 205<br>Bayer, D.R.P. 157123; 164292; 167169 |
| 2,6 („α-Anthrachinon-disulfosäure“) | zersetzlich | 250° | 321° | Fierz-David, Helv. **10**, 223<br>Graebe u. Liebermann, A. **160**, 131 |
| 2,7 („β-Anthrachinon-disulfosäure“) | zersetzlich | 186° | 192° | Fierz-David, Helv. **10**, 223<br>Graebe u. Liebermann, A. **160**, 131<br>Soc. St. Denis, D.R.P. 73961 |

*Halogene* oder halogenentwickelnde Mittel bewirken in Gegenwart von Wasser mit größter Leichtigkeit Austausch der Sulfogruppe[2]), in Schwefelsäure oder Oleum gelöst, lassen sich die Sulfosäuren jedoch mit Chlor oder Brom in Halogen-sulfosäuren überführen[3]).

*Alkylmercaptane* reagieren ausschließlich mit α-Sulfosäuren unter Austausch. Auf diesen Umstand läßt sich ein empfindlicher Nachweis von α- neben β-Säuren gründen[4]).

Bei der *trockenen Destillation* des Natriumsalzes der 2-Sulfosäure entsteht unter anderem Anthrachinon und 2-Oxy-anthrachinon[5]).

Die *Sulfochloride* des Anthrachinons entstehen aus den Sulfonaten mit Phosphorpentachlorid in der Wärme[6]), sie bilden sich ferner aus β-Sulfonaten

[1]) Man beachte, daß nur heteronucleäre Disulfosäuren bekannt sind.

[2]) Bayer, D.R.P. 205195 (1907); 205913 (1907); 214150 (1908); Frdl. **9**, 673—674; 228876 (1910); Frdl. **10**, 577. — Bad., D.R.P. 214714 (1908); Frdl. **9**, 678. — Eckert, B. **58**, 1691 (1925). — Fierz-David, Helv. **10**, 197 (1927).

[3]) Bad., D.R.P. 216071 (1907); Frdl. **9**, 677. — Bayer, D.R.P. 197082 (1907); Frdl. **9**, 689. [4]) Reid, Mackall und Miller, Am. Soc. **43**, 2104 (1921).

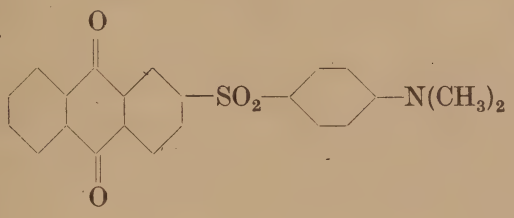
[5]) A. G. Perkin und W. H. Perkin (jun.), B. **18**, 1723 (1885).

[6]) Mac Houl, B. **13**, 692 (1880). — Fierz-David, Helv. **10**, 195 (1927).

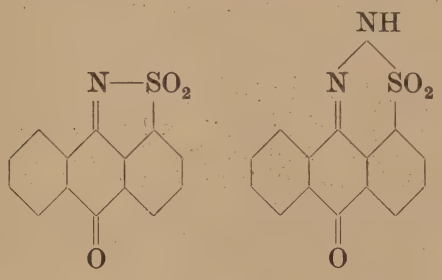
auch in guter Ausbeute durch Erhitzen der Sulfonate mit Chlorsulfonsäure, die also hier merkwürdigerweise nicht sulfierend wirkt[1]). Da α-Sulfonate hierbei nur wenig verändert werden, kann man auf diesen Unterschied ein Bestimmungsverfahren von 1- und 2-Sulfosäure in einem Gemisch beider gründen[2]).

Bei gewöhnlicher Temperatur werden die Sulfochloride von Wasser kaum angegriffen, bei Temperaturen über 100° geben sie glatt die Säuren[3]). Ziemlich beständig ist das 1,5-Disulfochlorid[4]).

β-Sulfochloride geben mit Ammoniak und primären Aminen die (substituierten) *Sulfamide*, mit tertiären aromatischen Aminen dagegen, wie es scheint, *Sulfone*[5]), z. B.:




α-Sulfochloride geben dagegen mit Ammoniak und ähnlichen Basen gleich *Anhydride von Sulfamiden, Sulfohydraziden*[6]) usw.:

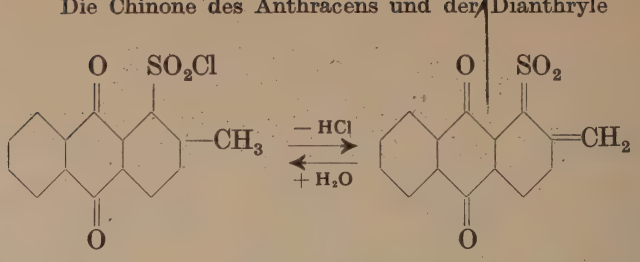



Auffallend stark ist die Neigung der Sulfochloride, unter Abspaltung von Schwefeldioxyd in Chlor-anthrachinone überzugehen, wovon bei der Darstellung dieser Verbindungen aus den Sulfosäuren durch Erhitzen mit Thionylchlorid Gebrauch gemacht wird (hierbei sind tatsächlich die Sulfochloride als Zwischenprodukte anzusehen). Beim 1-Sulfochlorid wurde die Abspaltung von Schwefeldioxyd schon beim Aufbewahren beobachtet; durch Erwärmen über den Schmelzpunkt kann sie außerordentlich beschleunigt werden[7]).

Das Chlorid der 2-Methyl-anthrachinon-1-sulfosäure spaltet beim Erhitzen in Chlorbenzol Chlorwasserstoff ab und liefert dabei vielleicht das 2-Methylen-anthrachinon-1-sulfen[8]):

---

[1]) Höchst, D.R.P. 266521 (1912); Frdl. **11**, 542.
[2]) Coppens, Rec. **44**, 907 (1925).
[3]) Mac Houl, B. **13**, 692 (1880). — Ullmann, B. **52**, 545 (1919).
[4]) Fierz-David, Helv. **10**, 204 (1927). [5]) Mac Houl, B. **13**, 692 (1880).
[6]) Ullmann und Kertész, B. **52**, 545 (1919).
[7]) Ullmann und Kertész, B. **52**, 545 (1919).
[8]) Locher und Fierz, Helv. **10**, 642 (1927).




Die neue Verbindung liefert nämlich bereits mit kaltem Wasser die Sulfosäure zurück.

## 12. Oxy-anthrachinone.

Die Oxy-anthrachinone sind zu einem großen Teil Farbstoffe und deshalb praktisch von besonderer Wichtigkeit. Zu ihnen gehören die einfachsten, aber darum nicht minder geschätzten Anthrachinonfarbstoffe — man denke an Alizarin, dem ja neben dem Indigo eine so überragende Rolle unter den Farbstoffen zukommt. Einige der Oxy-anthrachinone, die selbst keine Farbstoffe sind, besitzen als Ausgangsmaterialien für wertvolle Farbstoffe Bedeutung.

Die Zahl der möglichen Isomeren ist reichlich groß (2 Mono-, 10 Bi-, 14 Tri-, 22 Tetra-, 14 Penta-, 10 Hexa-, 2 Heptaderivate, dazu das Oktaderivat, also im ganzen 75 Verbindungen), und so ist es verständlich, daß man noch nicht von allen beschriebenen Verbindungen die Konstitution mit Sicherheit kennt, geschweige denn alle Isomeren schon dargestellt hat. Immerhin sind unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete dank seiner eifrigen Erforschung besonders auch von seiten der Technik erstaunlich reichhaltig. Eine Unsumme von Arbeit ist allein auf die Aufklärung der Konstitution einzelner Verbindungen verwandt worden.

Viele Oxy-anthrachinone besitzen seit alters eingebürgerte, manchmal recht unbequeme Trivialnamen, die sich in der Tabelle auf S. 368 ff. zusammengestellt finden. In einigen Kapiteln sind zur Erleichterung den Trivialnamen die Kennziffern beigefügt.

### a) Darstellung.

Folgende Möglichkeiten bieten sich für die Darstellung (und Bildung) der Oxy-anthrachinone:

I. Kernsynthetische Methoden.
   1. Die Synthese aus aromatischen Carbonsäuren.
   2. Die Phthalsäuresynthese mit ihren Varianten.

II. Austauschreaktionen.
   1. Ersatz von Sulfogruppen. 2. Ersatz von Halogenatomen.
   3. Ersatz von Nitrogruppen. 4. Ersatz von Aminogruppen.

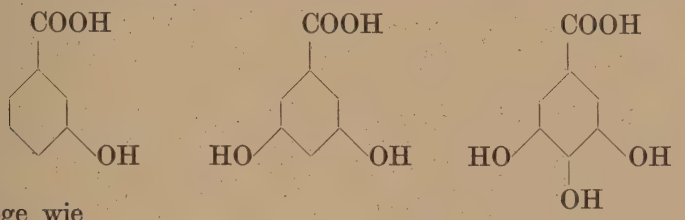
III. Auf Oxydation und Reduktion beruhende Verfahren.
   1. Oxydation von Anthrachinon und Oxy-anthrachinonen.
   2. Reduktion von Oxy-anthrachinonen.
   3. Oxydation von Acetoxy-anthracenen.

IV. Eliminierung von Substituenten.
   1. Eliminierung von Sulfogruppen. 2. Eliminierung von Aminogruppen. 3. Eliminierung von Carboxylgruppen. 4. Eliminierung von Hydroxylgruppen.

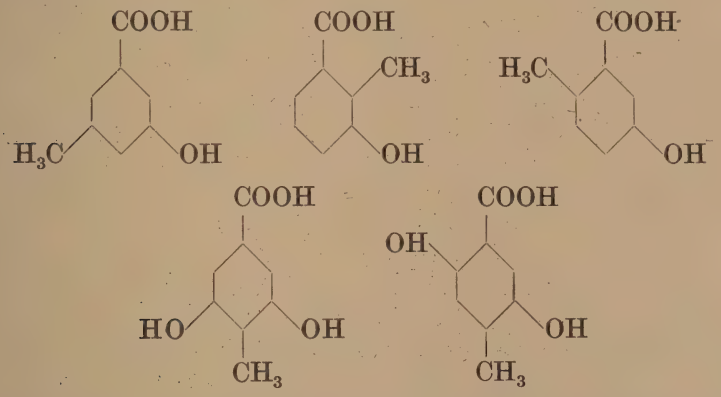
*Kernsynthese.*

Die Synthese von Oxy-anthrachinonen *aus aromatischen Carbonsäuren* mittels konzentrierter Schwefelsäure erfreut sich eines weiten Anwendungsbereiches, aber die Ausbeuten sind in den einzelnen Fällen sehr ungleich, oft sehr unzureichend, bisweilen aber fast quantitativ und dann technisch lohnend (vgl. Tabelle S. 250, 251).

Die Synthese erfordert Benzoesäuren, die mindestens eine *m*-ständige Hydroxylgruppe und natürlich eine freie *o*-Stelle enthalten; *o*- und *p*-Oxybenzoesäuren erwiesen sich als ungeeignet für die Synthese. Folgende Säuren sind also der Kondensation zugänglich:

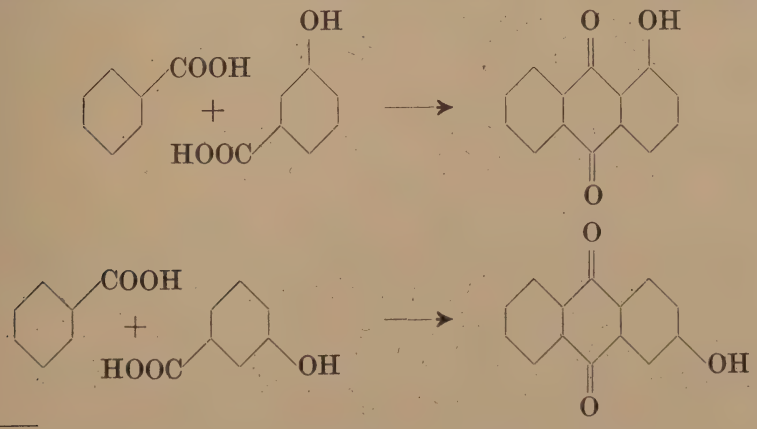



und Homologe wie



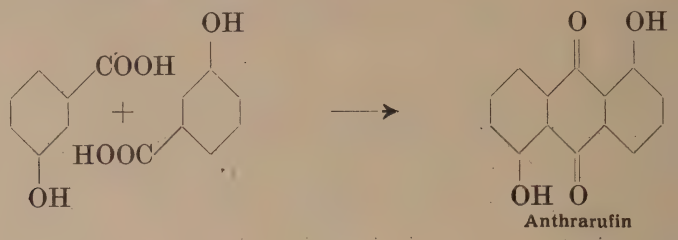

Die eine Komponente kann hydroxylfrei sein, also aus Benzoesäure und ihren Homologen (Toluylsäure, Xylylsäure, Durylsäure) bestehen.

Aus Benzoesäure und *m*-Oxybenzoesäure[1]) entsteht so beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure zunächst einmal 1- und 2-Oxy-anthrachinon:

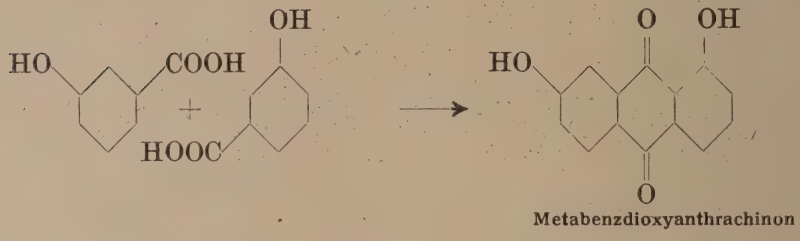



[1]) Liebermann und v. Kostanecki, A. 240, 261 (1887).

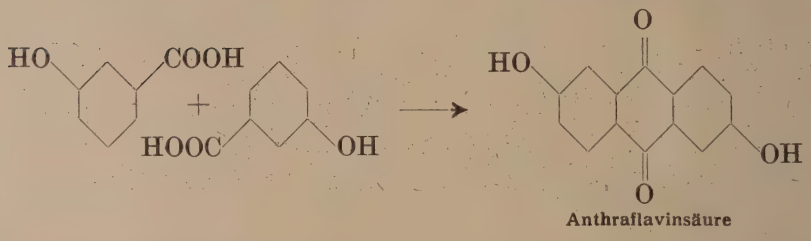
Daneben bilden sich aber noch drei isomere Dioxy-anthrachinone, die durch Kondensation zweier Moleküle *m*-Oxybenzoesäure entstehen und folglich glatter zu gewinnen sind, wenn man von vornherein nur diese Säure allein[1]) mit Schwefelsäure erhitzt:




Anthrarufin




Metabenzdioxyanthrachinon




Anthraflavinsäure

Die älteste Synthese dieser Art ist die der Rufigallussäure[2]) aus Gallussäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure; die Kenntnis mancher solcher „Rufireaktionen" ist zwar auch ziemlich alt, hat aber nicht immer zur Isolierung von Oxy-anthrachinonen und Erkennung als solche geführt[3]). Mit sich selbst kondensiert wurden in gleicher Weise: *symm.* Oxy-toluylsäure[4]) 2-Methyl-3-oxy-benzoesäure[5]) und 2-Methyl-5-oxy-benzoesäure[6]).

Kombiniert wurden ferner folgende Säuren:

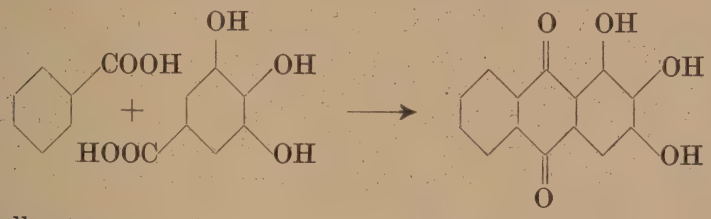
Benzoesäure + symm. Dioxy-benzoesäure
→ Purpuroxanthin + Anthrachryson[7]).
Benzoesäure + Gallussäure
→ Anthragallol[8]).
*m*-Xylylsäure + Gallussäure
→ Dimethyl-anthragallol[9]).

---

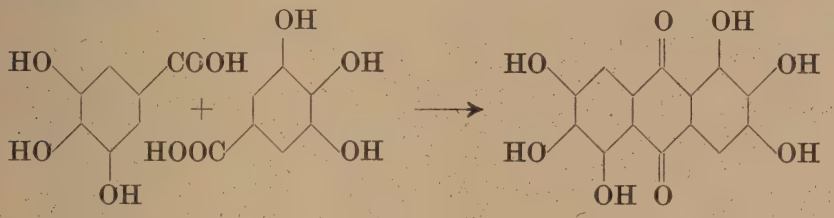
[1]) Barth und Senhofer, A. **170**, 100 (1873). — Schunck und Roemer, B. **10**, 1225 (1877); **11**, 969, 1176 (1878). [2]) Robiquet, A. **19**, 204 (1836).
[3]) Z. B. Jacobsen und Wierss, B. **16**, 1966 (1883). — Brunner, M. **2**, 458 (1881). [4]) v. Kostanecki und Niementowski, B. **18**, 255, 2138 (1885).
[5]) Kalle, D.R.P. 87620 (1894); Frdl. **4**, 336.
[6]) Kalle, D.R.P. 87620 (1894); Frdl. **4**, 336.
[7]) Noah, B. **19**, 332 (1886). — Liebermann, v. Kostanecki und Noah, A. **240**, 266 (1887). [8]) Seuberlich, B. **10**, 38 (1877).
[9]) Birukoff, B. **20**, 870 (1887).

Durylsäure + Gallussäure
→ Trimethyl-anthragallol[1]).
*m*-Oxy-benzoesäure + Gallussäure
→ Zwei Oxy-anthragallole + Rufigallussäure[2]).
*symm.* Dioxy-benzoesäure + Gallussäure
→ Dioxy-anthragallol + Anthrachryson + Rufigallussäure[3]).

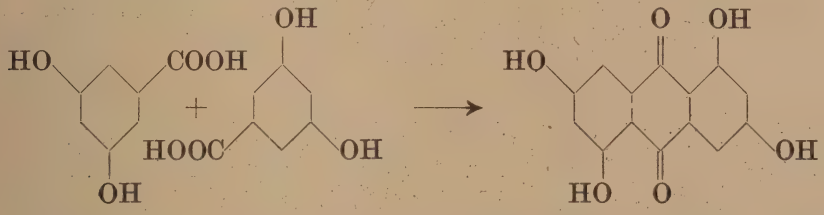
Wichtig sind besonders die Synthese des Anthragallols:



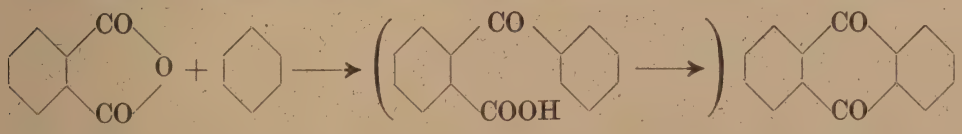

der Rufigallussäure:




und des Anthrachrysons:




Größeres Interesse beansprucht die *Phthalsäuresynthese*, die oft vorzügliche Resultate liefert. Man hat zu unterscheiden zwischen einer *indirekten*, über die Benzoyl-benzoesäuren (Benzophenon-*o*-carbonsäuren) führenden Methode, und einer *direkten* Methode, die aber in Wirklichkeit wohl auch in zwei Phasen verläuft, wenn auch die Ketonsäuren nicht isoliert werden:




Über die Methodik der Phthalsäuresynthese speziell auch für Oxyanthrachinone enthält das Kapitel: Kernsynthesen des Anthrachinons und seiner Derivate ausführliche Angaben. Hier sei noch einmal betont, daß

[1]) Wende, B. **20**, 867 (1887).
[2]) Liebermann, v. Kostanecki und Noah, A. **240**, 270 (1887); **244**, 360 (1888).
[3]) Noah, B. **19**, 751 (1886). — Liebermann, v. Kostanecki und Noah, A. **240**, 273 (1887).

gerade die Phenole bei der Kondensation mit Phthalanhydrid besondere Schwierigkeiten machen, deren man Herr zu werden sucht durch Wahl besonderer Kondensations- oder Lösungsmittel oder am besten durch Verwendung der Phenoläther an Stelle der freien Phenole.

Es liefert so:

Phthalanhydrid + Phenol (Anisol) → 1- und 2-Oxy-anthrachinon[1]).
Phthalanhydrid + Brenzcatechin (Veratrol) → Alizarin und Hystazarin[2]).
Phthalanhydrid + Hydrochinon(-dimethyläther) → Chinizarin[3]).
Phthalanhydrid + Pyrogallol(-trimethyläther) → Anthragallol[4]).
Phthalanhydrid + Oxyhydrochinon(-triacetat) → Purpurin[5]).
Hemipinanhydrid + Benzol → Alizarin[6]).
Hemipinanhydrid + Hydrochinon → Chinalizarin[7]).

Ähnlich kondensieren sich gechlorte Phthalanhydride mit Hydrochinon zu 5-Chlor-, 6,7- und 5,8-Dichlor- und 5,6,7,8-Tetrachlor-chinizarin[8]). Chinizarin wird auch durch Kondensation von *p*-Chlorphenol mit Phthalanhydrid gewonnen[9]). Ein ähnlicher Austausch von Halogen gegen Hydroxyl wurde bei Brom-*o*-kresol und Brom-*p*-kresol beobachtet[10]).

Auf verschiedenste Weise sind ferner noch kondensiert worden:

Phthalanhydrid mit $\alpha$- und $\beta$-Naphthol und Polyoxy-anthracenen[11]) mit *o*-, *m*-, *p*-Kresol, *o*-4-Xylenol und *m*-4-Xylenol[12]), mit Methyl-hydrochinon[13]).

4-Oxy-phthalanhydrid mit Hydrochinon, *m*-, *p*-Kresol, *m*-4-Xylenol und Oxyhydrochinon[14]).

6-Methyl-4-oxy-phthalanhydrid mit Hydrochinon und Oxyhydrochinon[15]).

5-Methyl-phthalanhydrid mit Hydrochinon.

*Ersatz von Sulfogruppen.*

Der Ersatz von Sulfogruppen durch Hydroxyle wird fast stets durch Erhitzen mit Alkalien und nur in ganz vereinzelten Fällen auf andere Weise, z. B. durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure bewirkt. Die Alkalischmelze verläuft nach dem Schema:

$$R \cdot SO_3Na + NaOH = R \cdot OH + Na_2SO_3,$$

[1]) Baeyer und Caro, B. 7, 968 (1874). — Nourrisson, B. 19, 2105 (1886).
[2]) Baeyer und Caro, B. 7, 968 (1874). — Schoeller, B. 43, 2503 (1888). — Lagodzinski, B. 28, 116 (1895); A. 342, 90 (1905).
[3]) Baeyer und Caro, B. 7, 968 (1874). — Lagodzinski, B. 28, 116 (1895).
[4]) Bentley und Weizmann, Soc. 93, 435 (1908).
[5]) Dimroth und Fick, A. 411, 321 (1916).
[6]) Lagodzinski, B. 28, 1427 (1895).
[7]) Liebermann und v. Kostanecki, A. 240, 245 (1887).
[8]) Höchst, D.R.P. 172105 (1904); Frdl. 8, 276. — Frey, B. 45, 1358 (1912). — Hövermann, B. 47, 1210 (1914).
[9]) Baeyer und Caro, B. 8, 152 (1877). — Liebermann, A. 212, 10 (1882). — Bayer, D.R.P. 255031 (1912); Frdl. 11, 588. — Ullmann, D.R.P. 282493 (1913); Frdl. 12, 427. — Ullmann und Conzetti, B. 53, 826 (1920).
[10]) Bentley, Gardner und Weizmann, Soc. 91, 1626 (1907).
[11]) Bayer, D.R.P. 298345 (1916); Frdl. 13, 390.
[12]) Bentley, Gardner und Weizmann, Soc. 91, 1626 (1907). — Fairbourne und Gauntlett, Soc. 123, 1137 (1923). [13]) Nietzki, B. 10, 2011 (1877).
[14]) Bentley, Gardner und Weizmann, Soc. 91, 1626 (1907). — Dimroth und Fick, A. 411, 321, 329 (1916). [15]) Dimroth und Fick, A. 411, 321 (1916).

also unter Bildung eines neutralen Sulfits. Vielleicht bewirkt das Alkali primär eine Umlagerung des Sulfonats zu dem Alkalisalz eines sauren Schwefligsäureesters, der dann zu Sulfit und Phenol verseift wird:

$$R \cdot SO_3Na \longrightarrow R \cdot O \cdot SO_2Na \xrightarrow{NaOH} R \cdot OH + Na_2SO_3.$$

Der reine Austausch der Gruppen, ohne gleichzeitige Oxydation und somit Einführung neuer Hydroxylgruppen gelingt aber nur unter Innehaltung gewisser Bedingungen. Andererseits macht man freilich weitgehenden Gebrauch von der leichten Oxydierbarkeit der Oxy-anthrachinone bei der Alkalischmelze (vgl. S. 318 ff). Da *o*- und *p*-Disulfosäuren des Anthrachinons unbekannt sind, können *o*- und *p*-Dioxy-anthrachinone auch nicht aus Sulfosäuren durch bloßen Austausch gewonnen werden.

Wie α-ständige Sulfogruppen leichter als β-ständige durch Wasserstoff zu ersetzen sind, können sie auch leichter gegen Hydroxyl ausgetauscht werden. So gelingt bei α-Sulfosäuren des Anthrachinons der Ersatz schon durch wäßrige Alkalicarbonatlösungen[1]) bei ca. 200°. Bei Verwendung schwacher wäßriger Ätzalkalien[2]) genügen sogar schon tiefere Temperaturen. Höhere Temperaturen und Konzentrationen der Schmelze bei α-Sulfosäuren, welche die Sulfogruppe in einem nichtsubstituierten Kern enthalten, anzuwenden, verbietet sich durch die dann in starkem Maße stattfindende Sprengung des Mittelkernes[3]).

Die β-Sulfosäure hat Simon[4]) unter verhältnismäßig milden Bedingungen, mit 20%iger Natonlauge bei 160—165° in 2-Oxy-anthrachinon übergeführt. Bei der üblichen Schmelze mit hochprozentigem Alkali ist die Oxydation zu Alizarin nicht zu vermeiden; Graebe und Liebermann[5]) fanden aber auch in rohem Alizarin noch 2-Oxy-anthrachinon. Anthrachinon-2,6- und 2,7-disulfosäure können in Anthraflavin- und Isoanthraflavinsäure übergeführt werden. Der Gehalt des Rohalizarins an diesen beiden Dioxyanthrachinonen ist auf die genannten Disulfosäuren zurückzuführen, die ja in roher Monosulfosäure stets enthalten sind[6]). Der größere Teil geht jedoch durch Oxydation in Anthra- und Flavopurpurin über. Eine Disulfosäure des Chrysazins konnte Wölbling[7]) ohne Oxydation durch Kalischmelze in ein Dioxychrysazin überführen.

Auch Oxy-sulfosäuren können natürlich der Alkalischmelze unterworfen werden. So gibt Alizarin-5-sulfosäure 1,2,5-Trioxy-anthrachinon[8]), Anthrarufin- und Chrysazin-disulfosäure je ein Tetraoxy-anthrachinon [(1,2,5,6) und (1,2,7,8)][9]).

Will man, wie z. B. bei Konstitutionsbestimmungen, Oxydationen mit Sicherheit vermeiden, so bedient man sich der viel milder wirkenden

---

[1]) Bayer, D.R.P. 197649 (1904); Frdl. **9**, 679. — Iljinsky, B. **36**, 4198 (1903). — R. E. Schmidt, B. **37**, 66 (1904).

[2]) Bayer, D.R.P. 172642 (1903); Frdl. **8**, 238.

[3]) Bayer, D.R.P. 172642 (1903); Frdl. **8**, 238. — Vgl. jedoch Bayer, D.R.P. 178631 (1904); Frdl. **8**, 255. [4]) Simon, B. **14**, 464 (1881).

[5]) Graebe und Liebermann, A. **160**, 143 (1871).

[6]) Schunck und Roemer, B. **8**, 1628 (1875); **9**, 379 (1876); **9**, 678 (1876). — Roemer und Schwarzer, B. **15**, 1040 (1882).

[7]) Wölbling, B. **36**, 2941 (1903). — Schrobsdorff, B. **36**, 2936 (1903).

[8]) Bayer, D.R.P. 178631 (1904); Frdl. **8**, 255.

[9]) Bayer, D.R.P. 103686 (1898); 103988 (1898); Frdl. **5**, 265, 266.

**Erdalkalischmelze,** bei der man mit (ca. 10%iger) Kalkmilch oder Barytwasser im Autoklaven einige Stunden auf 180—200° erhitzt. Diese Art der Schmelze, auch häufig als *Kalkdruckschmelze* bezeichnet, ist wohl zu unterscheiden von einer Modifikation der Alkalischmelze[1]), bei der zwecks leichterer Wiedergewinnung des Alkalis Erdalkalisalze der Schmelze zugefügt werden, die mit den Farbstoffen schwer lösliche Salze geben. Auch bei der Erdalkalischmelze sind Zusätze empfohlen worden[2]). So sollen Oxydationsmittel wie Nitrate oder Chlorate Ausbeute und Qualität steigern, ohne neue Hydroxyle einzuführen, ähnlich günstige Wirkungen werden den Chloriden von Erdalkalien zugeschrieben.

Die Erdalkalischmelze bedeutet einen großen Fortschritt auf dem Gebiet der alkalischen Schmelzen in der Anthrachinonchemie. Bei α-Sulfosäuren wird so nicht nur Oxydation, sondern auch die Spaltung des Moleküls vollkommen vermieden[3]). Erst durch die Erdalkalischmelze sind Erythrooxyanthrachinon und 2-Oxy-anthrachinon[4]), welche vollkommen alizarinfrei und in ausgezeichneter Ausbeute erhalten werden, leicht zugängliche Verbindungen geworden[5]).

Die Kalkschmelze ist in zahlreichen Einzelfällen angewandt worden, so wurden außer den beiden Monooxy-anthrachinonen 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,6- und 2,7-Dioxy-anthrachinon[6]) erhalten, ferner Anthrarufin aus 1-Oxy-anthrachinon-5-sulfosäure[7]), Chrysazin aus 1-Oxy-anthrachinon-8-sulfosäure[8]), Oxyanthrarufin aus Alizarin-5-sulfosäure[9]), Oxychrysazin aus Alizarin-8-sulfosäure. Man kann den Prozeß auch so leiten, daß von zwei Sulfogruppen nur eine ersetzt wird. So konnten Oxysulfosäuren aus 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,6- und 2,7-Dioxy-anthrachinon[10]) dargestellt werden; zu einem glatten Prozeß dürfte sich ein solcher Austausch aber wohl kaum gestalten lassen.

*Methylalkoholische Alkalien* führen Sulfosäuren in die Methyläther von Oxy-anthrachinonen über[11]).

*Ersatz von Halogenatomen.*

Durch *Alkalischmelze* können Halogen-anthrachinone bei weitem nicht so gut wie die Sulfosäuren in Oxy-anthrachinone übergeführt werden; wenn auch Graebe und Liebermann[12]) bei ihrer klassischen Alizarinsynthese anfangs von 2,3-Dibrom-anthrachinon ausgingen, das ihnen bei der Kali-

[1]) Höchst, D.R.P. 17627 (1881); Frdl. **1**, 308.

[2]) Wed., D.R.P. 195874 (1903); Frdl. **9**, 683.

[3]) Bayer, D.R.P. 172642 (1903); Frdl. **8**, 238.

[4]) Höchst, D.R.P. 106505 (1898); Frdl. **5**, 275. — Iljinsky, B. **36**, 4198 (1903).

[5]) Die Kalkschmelze der α-Sulfosäuren des Anthrachinons war von Iljinsky bereits 1891 mit Erfolg angewandt worden (Priv.-Mitt. von M. Iljinsky).

[6]) Iljinsky, B. **36**, 4198 (1903). — R. E. Schmidt, B. **37**, 66 (1904). — Wed., D.R.P. 170329 (1903); Frdl. **8**, 233; 202398 (1903); Frdl. **9**, 671.

[7]) Höchst, D.R.P. 158413 (1903); Frdl. **8**, 263.

[8]) Bayer, D.R.P. 170108 (nicht im Frdl.).

[9]) Bayer, D.R.P. 178631 (1904); Frdl. **8**, 255.

[10]) Höchst, D.R.P. 106505 (1898); Frdl. **5**, 275. — Wed., D.R.P. 195874 (1903); Frdl. **9**, 683. — Bayer, D.R.P. 197607 (1904); Frdl. **9**, 680.

[11]) Bayer, D.R.P. 156762 (1903); Frdl. **8**, 240; 166748 (1904); Frdl. **8**, 241. — R. E. Schmidt, B. **37**, 70 (1904).

[12]) Graebe und Liebermann, B. **2**, 14, 332 (1869). — Grandmougin, C. r. **173**, 717, 1176 (1321). — Phillips, Am. Soc. **49**, 473 (1927).

schmelze nicht Hystazarin, sondern Alizarin lieferte. Immerhin sind in mehreren Fällen solche Alkalischmelzen mit gutem Erfolge ausgeführt worden. So erhielt v. Pechmann[1]) 1-Oxy-anthrachinon aus 1-Brom-anthrachinon durch Kalischmelze bei höchstens 160°, Graebe und Liebermann[2]) analog aus 2-Brom-anthrachinon neben durch Oxydation entstandenem Alizarin 2-Oxy-anthrachinon. Slama[3]) führte 4-Brom-anthragallol in 1,2,3,4-Tetraoxy-anthrachinon über, und Schrobsdorff[4]) gewann aus einem Dibrom-chrysazin ein Dioxy-chrysazin unbekannter Konstitution. Diehl[5]) erhielt aus Tribrom-anthrachinon durch Natronschmelze bei ca 200° Purpurin in einer Ausbeute von 80 %, bei stark überschüssigem Ätzkali und bei einer Schmelztemperatur von 240° trat jedoch Oxydation zu einem Tetraoxy-anthrachinon ein.

Die oben erwähnte Tatsache der Bildung von Alizarin (1,2-Dioxy-anthrachinon) aus 2,3-Dibrom-anthrachinon lehrt, daß man bei der Alkalischmelze keinen Rückschluß von der Konstitution des Oxy-anthrachinons auf die des Halogen-anthrachinons und umgekehrt ziehen darf[6]). Ähnliches gilt auch für Nitro-anthrachinone.

*Kupfer*, das so oft ein wirksamer Katalysator bei der Abspaltung von Halogenwasserstoff ist, erweist auch hier seine Brauchbarkeit, denn Frey[7]) konnte 1,4,5,8-Tetraoxy-anthrachinon aus 5,8-Dichlor-chinizarin ohne jedes Alkali, nur durch Erhitzen mit Wasser und etwas Kupfer auf 250° erhalten. Hövermann[8]) führte Tetrachlor-chinizarin durch 25stündiges Erhitzen mit Kalkwasser und Naturkupfer auf 250° in ein Dichlor-tetraoxy-anthrachinon, wegen der größeren Reaktivität der $\alpha$-ständigen Halogenatome höchstwahrscheinlich 2,3-Dichlor-1,4,5,8-tetraoxy-anthrachinon über.

Vielleicht läßt sich unter energischen Reaktionsbedingungen die katalytische Wirkung des Kupfers auch dazu ausnutzen, $\beta$-ständige Halogenatome glatt durch Hydroxyle zu ersetzen.

Eine Reihe von Dioxy-anthrachinonen, darunter auch $\beta,\beta$-Verbindungen wie Hystazarin, haben Battegay und Claudin[9]) aus den Dibromverbindungen durch *Erhitzen mit Kalkmilch* auf ca. 200° erhalten. Das Verfahren ist der Alkalischmelze unbedingt vorzuziehen.

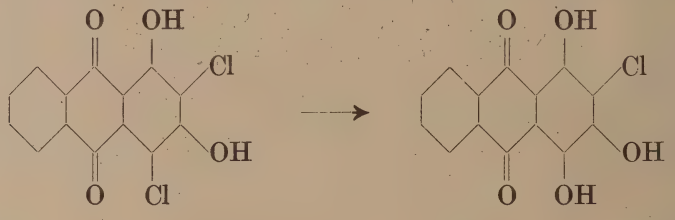
Ein gutes Verfahren und wohl das allgemeinst anwendbare scheint die Überführung der Halogen-anthrachinone in die Methoxy-anthrachinone durch *Erhitzen mit methylalkoholischem Alkali* und darauffolgende Verseifung der Äther zu sein; die Ausbeute an den Äthern und ihre Reinheit sollen sehr gut sein. O. Fischer und Sapper[10]) erhielten so aus 1-Chlor-4-methyl-anthrachinon bei 100° 1-Oxy-4-methyl-anthrachinon, Decker und Laube[11]) aus 1-Chlor-2-methoxy-anthrachinon mit methyl- und äthylalkoholischem Kali Alizarin-2-methyläther und Alizarin-dimethyläther bzw. Alizarin-1-äthyl-2-methyläther. In analoger Reaktion erhielt Kopetschni[12]) aus 1-Chlor-

[1]) v. Pechmann, B. **12**, 2127 (1879).
[2]) Graebe und Liebermann, A. **160**, 141 (1871).
[3]) Slama, C. **1899**, II, 966.
[4]) Schrobsdorff, B. **36**, 2936 (1903).
[5]) Diehl, B. **11**, 183 (1878).
[6]) R. E. Schmidt, B. **37**, 66 (1904).
[7]) Frey, B. **45**, 1361 (1912).
[8]) Hövermann, B. **47**, 1210 (1914).
[9]) Battegay und Claudin, Bl. [4] **29**, 1017 (1921).
[10]) O. Fischer und Sapper, J. pr. [2] **83**, 206 (1911).
[11]) Decker und Laube, B. **39**, 112 (1906).
[12]) Kopetschni, D.R.P. 401727 (1921); Frdl. **14**, 849.

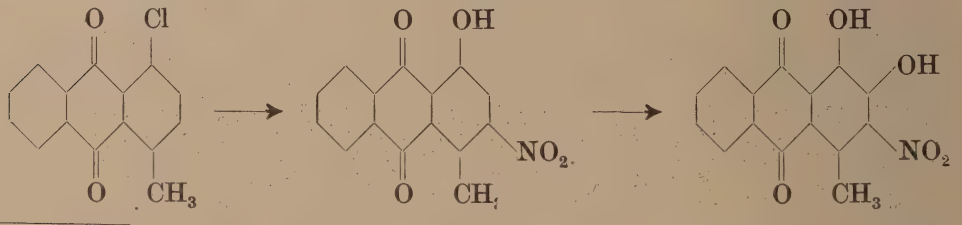
2-acetamino-anthrachinon durch Erhitzen mit Kaliumacetat 1-Acetoxy-2-acetylamino-anthrachinon.

Für den Ersatz $\alpha$-ständiger Chloratome durch Hydroxyle empfiehlt sich auch sehr das *Erhitzen mit rauchender oder konzentrierter Schwefelsäure*, evtl. unter Zusatz von Borsäure. So geht 1,4-Dichlor-anthrachinon und 1-Chlor-4-oxy-anthrachinon in Chinizarin[1]) über, 1-Chlor-2-methyl-4-oxy-anthrachinon zu 98 % in 2-Methyl-chinizarin[2]), und Baeyer[3]) erhielt bei der Phthalsäure-synthese aus *p*-Chlorphenol unter der verseifenden Wirkung der Schwefelsäure gleich Chinizarin. Es werden so ausschließlich $\alpha$-ständige Chloratome angegriffen, 1-Oxy-2,4-dichlor-anthrachinon ergab dementsprechend 2-Chlor-chinizarin[4]):

und eine Dichlor-benzoyl-benzoesäure konnte Mettler[5]) mit Borsäure und Oleum in Dichlor-xanthopurpurin, mit bedeutend mehr Oleum aber nur in Chlorpurpurin überführen, wobei wieder das $\beta$-ständige Chlor intakt blieb:




Anschließend sei auch erwähnt, daß gelegentlich ein Austausch von Halogen gegen Hydroxyl durch Einwirkung rauchender Salpetersäure beobachtet wurde. O. Fischer und Rebsamen[6]) erhielten nämlich aus 1-Chlor-4-methyl-anthrachinon mit Salpetersäure (D: 1,52) in Gegenwart von Borsäure 1-Oxy-3-nitro-4-methyl-anthrachinon, während bei Abwesenheit der Borsäure noch ein neues Hydroxyl eingeführt wurde:



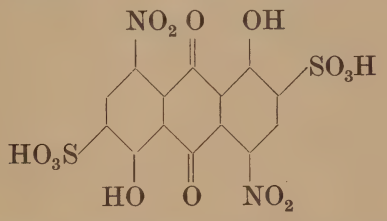

[1]) Bayer, D.R.P. 203083 (1906); Frdl. 9, 681. — Vgl. Scottish Dyes Ltd., A. P. 1504165; C. 1926, I, 499. [2]) Ullmann und Schmidt, B. 52, 2110 (1919).
[3]) Baeyer und Caro, B. 8, 152 (1875).
[4]) Ullmann und Conzetti, B. 53, 828 (1920).
[5]) Mettler, B. 45, 800 (1912).
[6]) O. Fischer und Rebsamen, B. 47, 461 (1914).

*Ersatz von Nitrogruppen.*

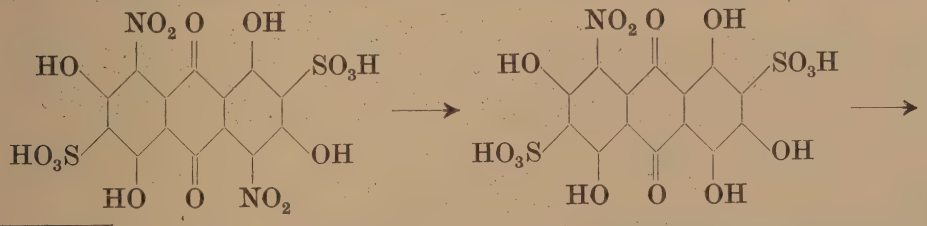
Wie Sulfosäurereste können auch Nitrogruppen in α-Stellung durch *Alkali- oder besser Erdalkalischmelze*[1]) gegen Hydroxyl ausgetauscht werden, wie es scheint, meist nur mit schlechter Ausbeute. Eine bessere Methode beschreibt neuerdings Schwenk[2]): man erhitzt die α-Nitroverbindungen mit *saurem Kaliumacetat* auf 170—180° im offenen Gefäß. Die erzielten Ausbeuten sind bei 1-Nitro-anthrachinon 70 %, bei der 1,5-Verbindung 73 % und bei der 1,8-Verbindung 63 %. Gut ist auch eine Methode, die den Austausch durch Erhitzen mit *Pyridin- oder Chinolinbasen*[3]) bewirkt.

Alle diese Methoden sind aber nur mit α-Derivaten durchgeführt. Will man β-ständige Nitrogruppen durch Hydroxyl ersetzen, so muß man mit *Alkalimethylat*[4]) erhitzen, wobei zunächst Methoxy-anthrachinone entstehen, die dann verseift werden müssen. Wenn man bei dieser Reaktion Wasser nicht gut ausschaltet, kann leicht Reduktion und Bildung unreiner Produkte eintreten. Sonst aber gibt die Methode ganz gute Resultate. β,β-Biderivate entstehen nur in kleiner Menge, α,β-Nitroderivate reagieren glatter. Bei letzteren ist mit berechneter Menge Methylat sehr leicht ausschließlicher Ersatz der β-ständigen Nitrogruppe zu erzielen.

Recht glatt scheinen sich die Nitrogruppen in *p*-Nitro-oxy-anthrachinonen mit Hilfe von *Schwefelsäure-Borsäure-Gemischen*[5]) unter Abspaltung von salpetriger Säure gegen Hydroxylgruppen austauschen zu lassen. So gibt z. B. 4-Nitro-alizarin Purpurin. *p*-Dinitro-anthrarufin-disulfosäure:




kann ohne Borsäurezusatz stundenlang mit Schwefelsäure auf 150° erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden, während in Gegenwart von Borsäure schon bei 80—90° glatter Austausch einer, bei 120° beider Nitrogruppen gegen Hydroxyle erfolgt. In gleicher Weise wird bei Dinitro-anthrachryson-disulfosäure erst eine Nitrogruppe ausgetauscht, bei hoher Temperatur unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfogruppen aber Hexaoxy-anthrachinon erzeugt:

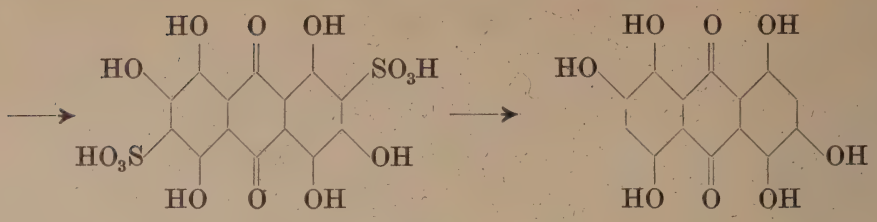



[1]) Höchst, D.R.P. 75054 (1893); Frdl. **3**, 268. — Bayer, D.R.P. 158891 (1903); Frdl. **8**, 253. [2]) Schwenk, J. pr. [2] **103**, 106 (1921).

[3]) Bayer, D.R.P. 145238 (1902); Frdl. **7**, 188.

[4]) Höchst, D.R.P. 75054 (1893); Frdl. **3**, 268; 77818 (1893); Frdl. **4**, 304; 145188 (1902); Frdl. 7, 189; 158278 (1905); Frdl. **8**, 265; 167699 (1904); Frdl. 8, 266. — Kaufler, B. **37**, 65 (1904). — Eckert, M. **35**, 290 (1914).

[5]) Bayer, D.R.P. 125579 1900); Frdl. **6**, 335.



Sehr wichtig ist der Ersatz von Nitro- durch Hydroxylgruppen durch Einwirkung konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure, wobei der Sauerstoff der Nitrogruppen in den Kern abwandert und die Nitrogruppe schließlich zur Iminogruppe reduziert wird, die mit Wasser unter Abspaltung von Ammoniak verseift wird. Es hat vieler Arbeit bedurft, ehe diese komplizierte Reaktion einigermaßen aufgeklärt worden ist.

Die Versuche der Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitro-anthrachinone sind ebenso alt, wie die Ergebnisse unsicher und mangelhaft. Graebe und Liebermann[1]) auf der einen, Böttger und Petersen[2]) auf der andern Seite haben als erste einen Farbstoff durch Erhitzen von Dinitro-anthrachinon (1,5 + 1,8) mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Liebermann und Hagen[3]) bekamen beim Behandeln des Produkts mit salpetriger Säure 1-Oxy- und 1,3-Dioxy-anthrachinon, und sie betrachteten es daraufhin als ein Imid des Erythrooxy-anthrachinons und des Xanthopurpurins. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitro-anthrachinon-sulfosäuren will Claus[4]) zwei Verbindungen erhalten haben, die er auffaßte als:

$$\left(C_{14}H_4O_2\begin{Bmatrix}SO_3H\\NO_2\\OH\end{Bmatrix}O\right)_2 \quad \text{und} \quad C_{14}H_4O_2\begin{Bmatrix}SO_3H\\NO_2\\OH\\O\cdot SO_3H\end{Bmatrix}$$

Lifschütz[5]) konnte jedoch seine Ergebnisse nicht bestätigen. Lifschütz[6]) wiederum erhielt aus 1,5-Dinitro-anthrachinon und Schwefelsäure vier verschiedene stickstoffhaltige Produkte, die er als Äther von Aminooxy-anthrachinonen betrachtete.

Ein erster Versuch, die aus Dinitro-anthrachinonen mit konz. Schwefelsäure entstehenden Farbstoffe technisch nutzbar zu machen, rührt aus dem Jahre 1878 her, lieferte aber nur trübe färbende Produkte[7]). Technisch brauchbare Farbstoffe dieser Art zu erhalten, gelang zuerst Bohn[8]). Die entstehenden Produkte waren stickstofffrei; der Mechanismus der Reaktion blieb zunächst völlig unklar. Es hatte sich bald gezeigt, daß ein durch Stannochlorid, Schwe-

---

[1]) Graebe und Liebermann, B. **3**, 905 (1870). — Liebermann, B. **4**, 230 (1871).

[2]) Boettger und Petersen, B. **4**, 229 (1871); A. **160**, 152 (1871); **166**, 155 (1873). — Petersen, B. **4**, 302 (1871).

[3]) Liebermann und Hagen, B. **15**, 1801 (1882).

[4]) Claus, B. **15**, 1521 (1882). [5]) Lifschütz, B. **17**, 902 (1884).

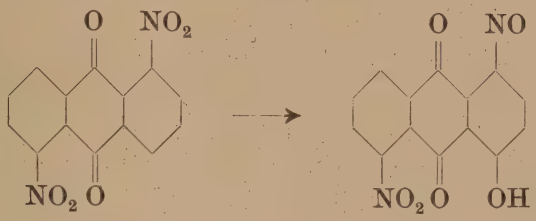
[6]) Lifschütz, B. **17**, 891 (1884).

[7]) Przibram & Co., D.R.P. 6526 (1878); Frdl. **1**, 310.

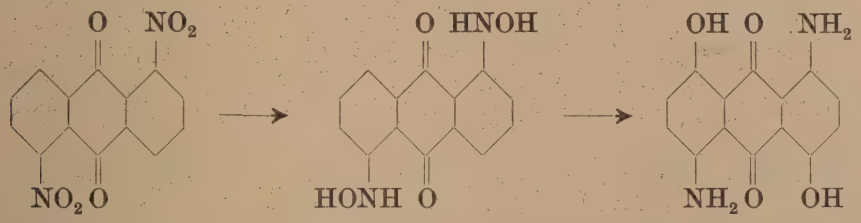
[8]) Bad., D.R.P. 67102 (1891); Frdl. **3**, 254; 71435 (1892); Frdl. **3**, 255; 72685 (1892); Frdl. **3**, 256; 76941 (1892); Frdl. **4**, 285; 89144 (1892); Frdl. **4**, 288.

felammonium, elektrolytisch oder auf ähnliche Art *teilweise reduziertes Dinitro-anthrachinon* besonders geeignet war zur Überführung in die blauen Farbstoffe[1]). Später wurde diese Reduktion auch in der Schmelze selbst durch *Schwefelsesquioxyd* (Lösung von Schwefel in Oleum) vorgenommen[2]). Auch Zusatz von Borsäure erwies sich als sehr günstig[3]).

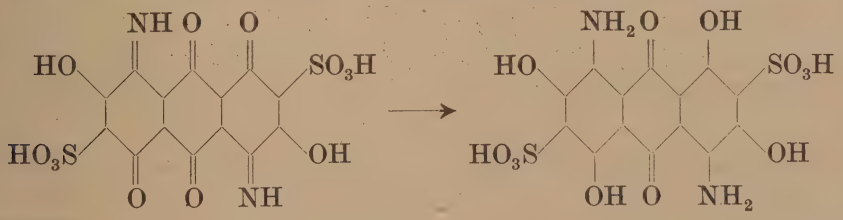
Einiges Licht auf den Mechanismus der Reaktion warfen dann mehrere in Patentschriften veröffentlichte Beobachtungen. Auf die Reaktion ohne vorherige Reduktion bezieht sich die Beobachtung, daß 1,5-Dinitro-anthrachinon bei vorsichtigem Erwärmen mit 30 %igem Oleum eine *Umlagerung* zu 1-Nitroso-4-oxy-5-nitro-anthrachinon erfährt[4]):




Für 1,8-Dinitro-anthrachinon gilt ähnliches. R. E. Schmidt[5]) und Gattermann zeigten ferner, daß 1,5-Dinitro-anthrachinon in das *Mono-* oder *Dihydroxylamin* übergeht, welche wie alle andern aromatischen Hydroxylamine durch Säuren in *p*-Oxyamino-Verbindungen umgelagert werden können:




Schließlich gelang es, bei der Überführung von Dinitro-anthrachinonen in Hexaoxy-anthrachinone *chinonimidartige Zwischenprodukte* zu fassen[6]). Gießt man nämlich die Schmelze statt in Wasser in schweflige Säure, so entsteht durch Reduktion hauptsächlich Diamino-anthrachryson-disulfosäure:




[1]) Bad., D.R.P. 76262 (1892); Frdl. 3, 257; 87729 (1892); Frdl. 4, 283; 88083 (1893); Frdl. 4, 286; 92800 (1896); Frdl. 4, 287; 92998 (1896); Frdl. 4, 285.

[2]) Bayer, D.R.P. 96197 (1892); Frdl. 4, 292.

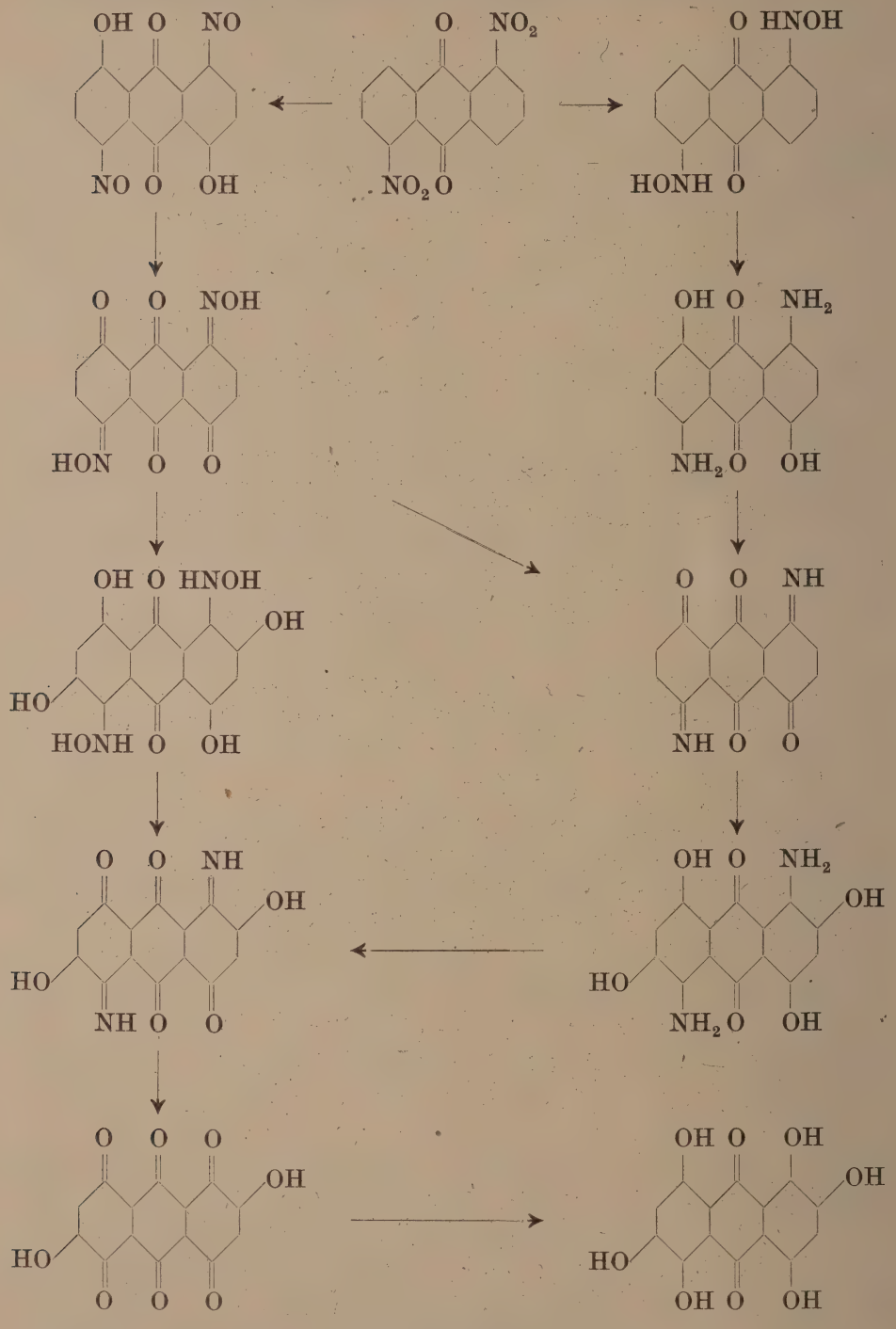
[3]) Bayer, D.R.P. 79768 (1893); Frdl. 4, 293; 81244 (1893); Frdl. 4, 295. — Bad., D.R.P. 109613 (1897); Frdl. 5, 281. [4]) Bayer, D.R.P. 104282 (1898); Frdl. 5, 276.

[5]) R. E. Schmidt und Gattermann, B. 29, 2934 (1896). — Bayer, D.R.P. 81694 (1893); Frdl. 4, 302; 119229 (1900); Frdl. 6, 352.

[6]) Bayer, D.R.P. 105567 (1897); Frdl. 5, 277.

**Schema 9:**

**Die Überführung von 1,5-Dinitro-anthrachinon in Anthracenblau[1]).**

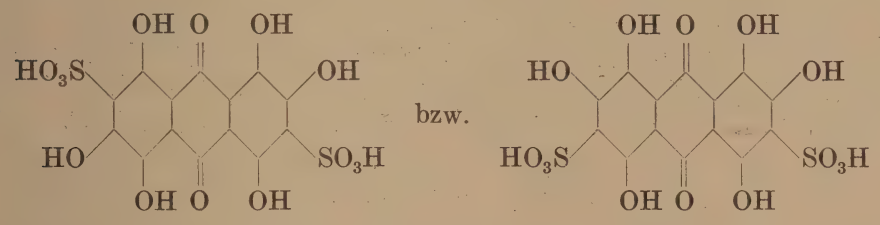



[1]) In 3- und 7-Stellung treten Sulfogruppen.

womit die Existenz eines stickstoffhaltigen Zwischenproduktes gezeigt war. Andererseits entsteht durch Oxydation dieses Reduktionsproduktes wieder das Zwischenprodukt, das in der Schmelze enthalten ist. Von Wasser wird das Chinonimid rasch hydrolysiert zu Ammoniak und einem Trichinon, das in Wasser unbeständig ist und in Hexaoxy-anthrachinon-disulfosäure übergeht. In der Schmelze vermag das Zwischenprodukt Phenole zu addieren und so neue Farbstoffe zu liefern [1]). Isolieren läßt sich das Chinonimid nur, wenn man die gut gekühlte Schmelze in Kochsalzlösungen gießt, die auf — 10° abgekühlt sind.

Die Produkte mit oder ohne vorherige oder gleichzeitige Reduktion scheinen ungefähr die gleichen zu sein; so ist es wahrscheinlich, daß der Prozeß sich auf wenigstens zweierlei Weise abspielen kann, es ist aber unwahrscheinlich, daß innerhalb dieser beiden Reaktionsverläufe immer dieselbe Reihenfolge der Umlagerungen, Anlagerungen und Hydrolysen gewahrt wird, und es soll denn auch mit folgendem Schema nur ein Gerüst als ungefährer Anhaltspunkt gegeben werden [2]). Man vergleiche auch die abweichenden Ausführungen bei Fierz-David [3]).

Im übrigen tritt auch noch Sulfierung ein, so daß schießlich aus 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon die Verbindungen:




erhalten werden. Die Sulfogruppen können durch Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht abgespalten werden [4]), wobei dann die wasserunlöslichen, auch durch Bohn-Schmidtsche Reaktion erhältlichen Anthracenblaufarbstoffe erhalten werden. Noch mehr als von der Bohn-Schmidtschen Reaktion scheint von dieser Reaktion zu gelten, daß fast stets Gemische entstehen, wie besonders auch die Prüfung mit dem Spektroskop lehrt. Vor allem liegen nicht immer Hexaoxyverbindungen vor; besonders bei Anwendung von mehr Schwefel entstehen hydroxylärmere Produkte. Farbstoffgemische von einer der oben angegebenen ähnlichen Zusammensetzung sind im Handel unter den Namen **Alizarincyanin WRS** (Bayer) und **Anthracenblau SWX** (Bad.).

Die Reaktion soll sich auch auf die verschiedensten Nitro-anthrachinone wie nitriertes Methyl-anthrachinon, Dinitro-anthrarufin, Tetranitrochrysazin, β-Nitroalizarin, β-Nitro-flavo- und -anthrapurpurin anwenden lassen [5]); obwohl in manchen Fällen nicht recht einzusehen ist, in welcher Weise eine der oben geschilderten Reaktion ähnliche sich abspielen soll.

[1]) Bad., D.R.P. 96059 (1897); Frdl. **5**, 283; vgl. 94125 (1892); Frdl. **4**, 290.
[2]) Vgl. R. E. Schmidt, Bl. Mulh. **84**, 441 (1914).
[3]) Fierz-David, Künstliche organische Farbstoffe (1926), S. 547ff.
[4]) Bad., D.R.P. 76941 (1892); Frdl. **4**, 285.
[5]) Bayer, D.R.P. 101486 (1892); Frdl. **5**, 280.

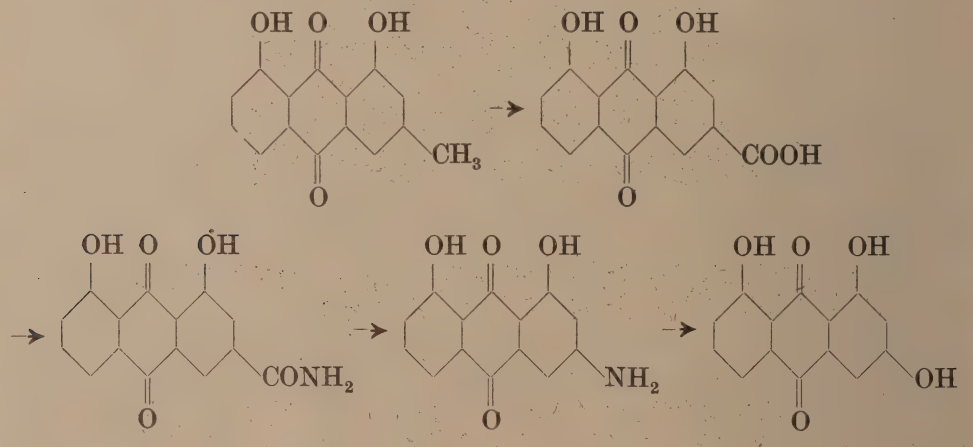
Auf jeden Fall besitzt nur die Überführung der beiden α-Dinitro-anthrachinone (1,5 und 1,8) praktisches Interesse.

*Ersatz von Aminogruppen.*

Aminogruppen können gegen Hydroxyl ausgetauscht werden: durch die *Diazoreaktion*, durch *Erhitzen mit Alkalien und Säuren*, durch *Halogenieren* und durch *Oxydation*.

Die in der aromatischen Reihe so oft anwendbare Methode, welche die *Diazoniumsalze* zu Hilfe nimmt, leistet auch in der Anthrachinonchemie gute Dienste, nur empfiehlt es sich mehr, anstatt die Diazoniumsulfate mit kochendem Wasser und verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen, in konzentriert schwefelsaurer Lösung zu diazotieren und die Lösung auf 100° oder noch höher zu erhitzen, weil manche Diazoverbindungen der Anthrachinonreihe von bemerkenswerter Beständigkeit sind. So geht 1-Diazo-4-oxyanthrachinon mit konzentrierter Schwefelsäure erst bei 170—180° in Chinizarin über, während es beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure vollkommen beständig ist[1]).

Die Methode ist in zahlreichen Fällen mit gutem Erfolge angewandt worden[2]). Sie spielt auch bei Konstitutionsbestimmungen oft eine wichtige Rolle; Oesterle[3]) konnte z. B. zeigen, daß Chrysophansäure das 3-Methylderivat des Chrysazins ist, indem er sie zu Rheïn, der entsprechenden Carbonsäure, oxydierte und aus dieser über das Amid das Amin herstellte, welches, diazotiert und verkocht, ein von 1,2,8-Trioxy-anthrachinon verschiedenes Produkt, also das 1,3,8-Derivat gab:




Ein direkter Austausch von Amino- gegen Hydroxylgruppen ist ganz besonders leicht in den Leukoverbindungen der

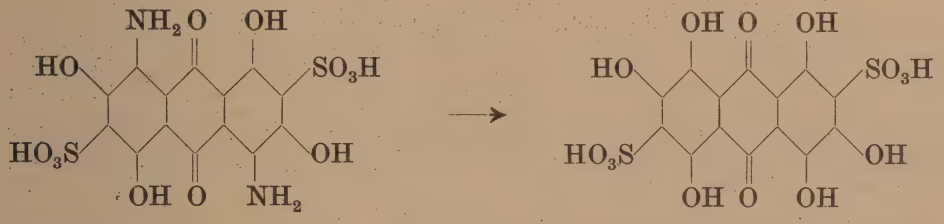
[1]) Bayer, D.R.P. 161954 (1904); Frdl. 8, 252; 163517 (1904); Frdl. 8, 251.

[2]) Z. B. Boettger und Petersen, A. **166**, 151 (1873). — v. Perger, B. **12**, 1569 (1879). — Roemer, B. **15**, 1793 (1882); **16**, 369 (1883). — Lifschütz, B. **17**, 900 (1884). — Ullmann und Conzetti, B. **53**, 828 (1920). — A. G. Perkin und Whattam, Soc. **121**, 289 (1922). — Höchst, D.R.P. 97688 (1897); Frdl. **5**, 273. — Bad., D.R.P. 108459 (1897); Frdl. **5**, 274. — Bayer, D.R.P. 135561 (1900); Frdl. **6**, 298; 143804 (1900); Frdl. **7**, 199.

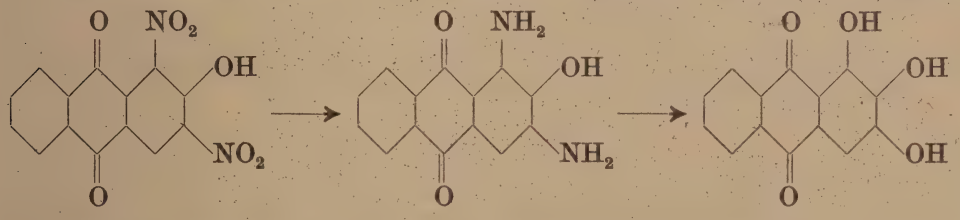
[3]) Oesterle, Schweizer Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **1911**, Nr. 46; Arch. d. Pharmacie **250**, 301 (1912).

*p*-Diamino- oder *p*-Amino-oxy-anthrachinone möglich, während die entsprechenden Anthrachinone recht beständig sind[1]). Man kann gleich in der Reduktionslösung erhitzen oder aber die isolierten Leukoverbindungen mit Säuren erhitzen. Die Beweglichkeit aller Substituenten in den Leukoverbindungen bringt es mit sich, daß solche Substituenten, z. B. Aminogruppen in $\beta$-Stellung dabei glatt abgespalten werden können.

Viel schwerer, aber immerhin noch möglich ist ein derartiger Austausch bei gewissen Amino-anthrachinonen[2]). So geht Diamino-anthrachryson-disulfosäure durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder Säuren in Hexaoxy-anthrachinon-disulfosäure über:



besser bewirkt man aber bei den Amino-anthrachinonen den Austausch durch Kochen mit Alkalien. Sehr zweckmäßig kann auch die Reduktion von Nitro- zu Amino-anthrachinonen und Überführung dieser in Oxy-anthrachinone in einer Operation vereinigt werden. So erhielt Simon[3]) durch Reduktion von 1,3-Dinitro-2-oxy-anthrachinon in siedender alkalischer Lösung Anthragallol:



Die Überführung von 2-Amino-1-oxy-anthrachinon und 4-Amino-1-oxy-anthrachinon in Alizarin und Chinizarin durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr beschreiben Brass und Ziegler[4]).

Erwähnt sei noch, daß Crossley[5]) bei dem Versuch, 1,4-Dioxy-6-amino-anthrachinon kernsynthetisch darzustellen, neben wenig von dem erwarteten Produkt angeblich viel 1,4,6-Trioxy-anthrachinon erhielt.

$\alpha$-Amino-anthrachinone werden bei kräftiger *Chlorierung* in stickstoffreie Polychlor-oxy-anthrachinone übergeführt[6]). So gaben 1-Amino-, 1,5- und 1,8-Diamino-anthrachinon Produkte, die, wie es scheint, hauptsächlich aus Gemischen von Oktachlor-anthrachinon mit Hexachlor-dioxy-anthra-

[1]) Höchst, D.R.P. 148792 (1903); Frdl. 7, 186; 183332 (1906); Frdl. 8, 271; 207668 (1908); Frdl. 9, 699. — I. G., D.R.P. 436526 (1925).

[2]) Höchst, D.R.P. 75490 (1893); Frdl. 4, 337; 81742 (1895); Frdl. 4, 338; 94397 (1896); 94399 (1897); Frdl. 4, 339; 97688 (1897); Frdl. 5, 273; 104367 (1898); Frdl. 5, 271.

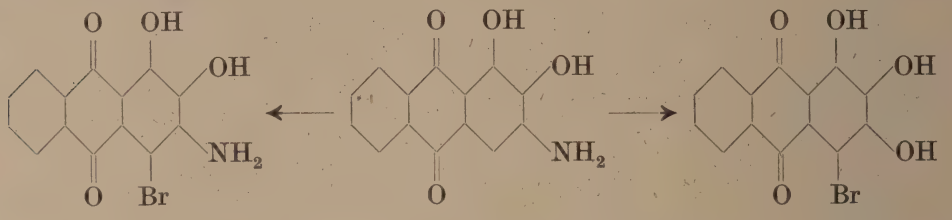
[3]) Simon, D.R.P. 119755 (1899); Frdl. 6, 333.

[4]) Braß und Ziegler, B. 58, 755 (1925).

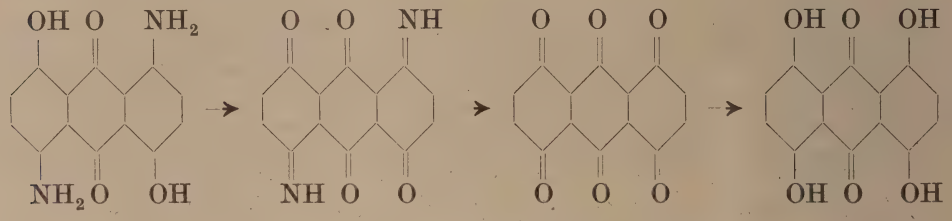
[5]) Crossley, Am. Soc. 40, 404 (1918).

[6]) Bad., D.R.P. 125 094 (1899); Frdl. 6, 313; 137074 (1901); Frdl. 7, 165.

chinonen bestanden. Man kann Halogenierungen von Amino-anthrachinonen auch so leiten, daß die Aminogruppe unangetastet bleibt. 3-Amino-alizarin kann z. B. in Eisessig-Schwefelsäurelösung in 4-Stellung bromiert werden[1]); in wäßriger Lösung erfolgt dagegen unter gleichzeitiger Bromierung Austausch der Aminogruppe gegen Hydroxyl[2]), also Bildung von Brom-anthragallol:



Wenn man *p*-Amino-oxy-anthrachinone zu Chinonimiden *oxydiert*, so können diese nachher durch Wasser leicht zu *p*-Dioxyverbindungen verseift und reduziert werden[3]):



Diese Reaktion spielt als Teilreaktion der Überführung von Nitroanthrachinonen in Anthracenblaufarbstoffe eine Rolle.

*Direkte Hydroxylierung.*

Das Anthrachinonmolekül, besonders das bereits hydroxylierte, ist durch eine große Bereitwilligkeit zur direkten Aufnahme weiterer Hydroxylgruppen ausgezeichnet, wovon die Technik in ausgedehntem Maße zur Herstellung der als Farbstoffe wertvollen hydroxylreichen Oxy-anthrachinone Gebrauch macht. Es existieren zwei prinzipiell verschiedene Methoden der Oxydation, und beide besitzen auch für die Technik große Bedeutung.

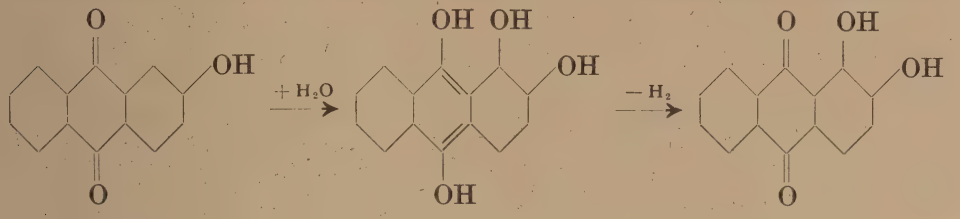
**Oxydation in alkalischer Lösung.**

Das Musterbeispiel dieser „*Oxydationsschmelze*" — für die Technik eins der wichtigsten Verfahren — ist die Überführung von anthrachinon-2-sulfosaurem Natrium, sog. „Silbersalz", in Alizarin. Die gleiche Umwandlung zeigt auch 2-Oxy-anthrachinon[4]). 1-Oxy-anthrachinon[5]) liefert in der Kalischmelze bei 200—260° eine gewisse Menge Alizarin, als Hauptprodukt jedoch in guter Ausbeute Dioxy-dianthrachinonyl (vgl. S. 539).

---

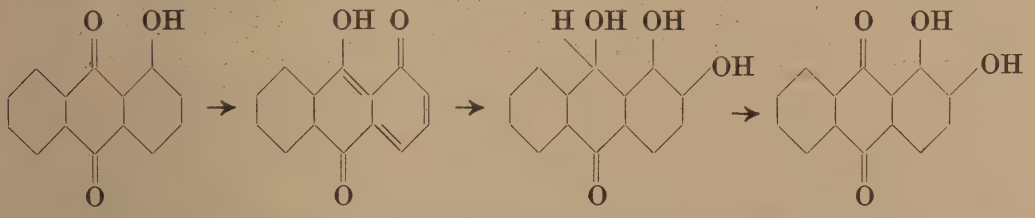
[1]) Bad., D.R.P. 126603 (1900); Frdl. **6**, 327.
[2]) Bayer, D.R.P. 126015 (1899); Frdl. **6**, 331.
[3]) Vgl. Höchst, D.R.P. 104244 (1897); Frdl. **5**, 268; 107238 (1899); Frdl. **5**, 269.
[4]) Baeyer und Caro, B. **7**, 971 (1874).
[5]) Baeyer und Caro, B. **7**, 971 (1874). — v. Pechmann, B. **12**, 2127 (1879). — Roemer, B. **15**, 1793 (1882). — Bayer, D.R.P. 167461 (1904); Frdl. **8**, 239.

Bei diesen Oxydationen sind die Ringcarbonyle des Anthrachinons zweifellos beteiligt. Wie stark reaktive p-Chinone schon unter sehr milden Bedingungen Wasser anlagern, so kann man eine gleiche Anlagerung vielleicht beim 2-Oxy-anthrachinon in der Alkalischmelze annehmen:




Es sollte unter Luftabschluß also ein Oxy-anthrahydrochinon entstehen, und in der Tat wird häufig die Bildung solcher Hydrochinonderivate beobachtet, wenn es bei der Schmelze an Sauerstoff mangelt. Das Oxydationsmittel bewirkt also keine direkte Einführung von Hydroxylgruppen, sondern dient nur zur Oxydation des primär entstandenen Hydrochinons zum Chinon. Früher diente *Luftsauerstoff* zur Oxydation, jetzt *Nitrate*, *Chlorate* u. dgl., die zuerst von Koch bei der Oxydationsschmelze verwandt worden sind.

Beim 1-Oxy-anthrachinon, das wie erwähnt, auch eine gewisse Menge Alizarin zu liefern vermag, wird man vielleicht eine *o*-chinoide Form annehmen können:




Die übliche Stärke der Alkalilauge beträgt 30—40 %. Man erhitzt im Autoklaven 1—2 Tage auf 170—190°. Als Oxydationsmittel dienen vor allem Alkalinitrate und -chlorate[1]). Bei einer interessanten Modifikation der „Oxydationsschmelze"[2]) mischt man unter möglichstem Luftabschluß feingepulvertes Ätzkali und wenig (weniger als ein Mol) Alkohol mit der zu oxydierenden Substanz und setzt nun diese Mischung in dünner Schicht der Luft aus. Es erfolgt dann unter Selbsterwärmung des Kuchens eine von den Rändern nach der Mitte zu fortschreitende Oxydation der Masse.

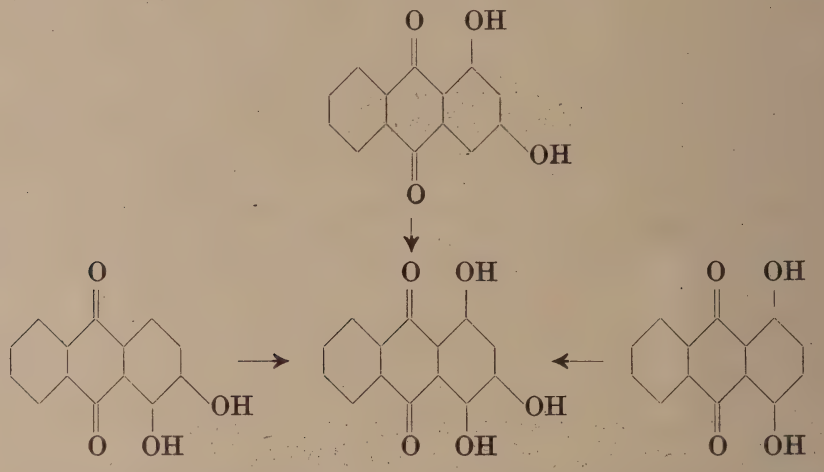
Das durch Oxydationsschmelze aus 2-Sulfosäure gewonnene Alizarin ist unrein. Es ist vermischt vornehmlich mit Purpurin, welches sich durch weitergehende Oxydation aus Alizarin gebildet hat, und mit Flavopurpurin (1,2,6) und Anthrapurpurin (1,2,7), die sich analog dem Übergang von 2-Sulfosäure in Alizarin durch Oxydation aus den beiden Disulfosäuren (2,6 und 2,7) bilden, welche sich in rohem Silbersalz vorfinden.

Auch Dioxy-anthrachinone nehmen nämlich bei der Alkalischmelze mehr oder minder leicht eine Hydroxylgruppe auf. Die nichtfärbenden Dioxy-anthrachinone gehen dabei in färbende Trioxy-anthrachinone über, denn der Eintritt der neuen Hydroxylgruppe erfolgt bei ihnen

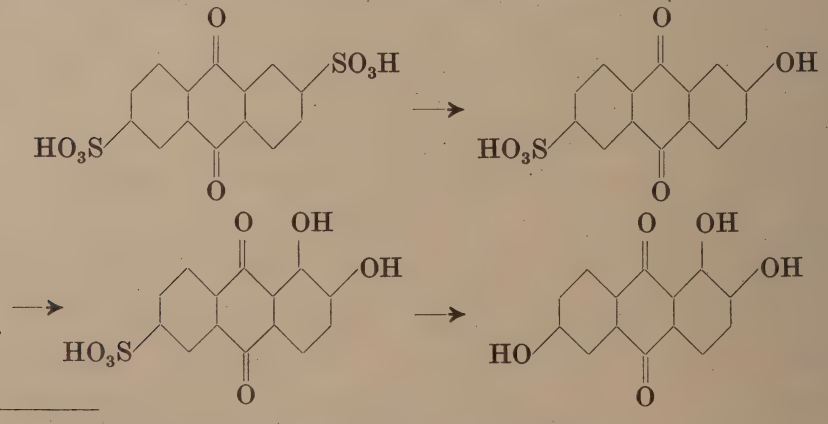
[1]) Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Chemie, Bd. 1 (1914), S. 200.
[2]) Bad., D.R.P. 287270 (1913); Frdl. 12, 431.

so, daß eine Alizaringruppierung (1,2) entsteht[1]). (Über den Zusammenhang zwischen Färbevermögen und Konstitution vgl. S. 337—339.) Bei weitergehender Oxydation (in saurer Lösung) werden die Hydroxyle nunmehr in $\alpha$-Stellung aufgenommen, teils homonukleär, in $p$-Stellung zu einem vorhandenen Hydroxyl, so daß nunmehr Purpuringruppierungen (1,2,4) entstehen, teils heteronukleär in $\alpha$-Stellungen, so lange solche frei sind. (Vgl. auch das Oxydationsschema auf S. 330, 331.)

Am leichtesten oxydiert sich Xanthopurpurin (1,3) zu einem Trioxyanthrachinon, es liefert schon beim Kochen mit Kalilauge an der Luft Purpurin (1,2,4)[2]). Das gleiche Purpurin liefern Alizarin (1,2) und Chinizarin (1,4), aber vornehmlich in saurer Lösung:



Wichtig ist der Übergang von Anthrachinon-2,6- und 2,7-disulfosäure in Flavopurpurin (1,2,6) bzw. Anthrapurpurin (1,2,7). Der Prozeß verläuft nicht einfach so, daß zunächst Anthraflavinsäure (2,6) und Isoanthraflavinsäure (2,7) entstehen, sondern es sind *Oxysulfosäuren*, welche die neue Hydroxylgruppe aufnehmen[3]):



[1]) Liebermann und Boeck, B. **11**, 1613 (1878).

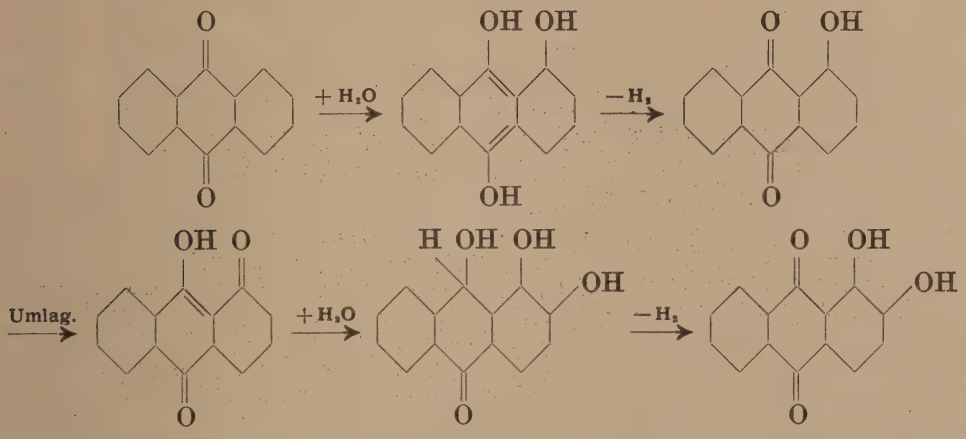
[2]) Rosenstiehl, C. r. **79**, 765 (1874); A. ch. [5] **18**, 229 (1879). — Liebermann und v. Kostanecki, A. **240**, 267 (1887).

[3]) R. E. Schmidt, J. pr. [2] **43**, 232 (1891). — Bayer, D.R.P. 50164 (1888); Frdl. **2**, 118; 50708 (1888); Frdl. **2**, 120.

Ziemlich schwer scheint Anthraflavin (2,6) zu oxydieren zu sein[1]). Erst bei Temperaturen oberhalb 200° und Anwendung sehr starken Alkalis (70 bis 90 %), oder aber bei schwächerem Alkali unter Anwendung eines großen Überschusses soll die Reaktion gut verlaufen, während nach Angabe der Elberfelder Farbwerke[2]) weder ein großer Überschuß noch sehr starkes Alkali nötig ist. Isoanthraflavinsäure geht aber sehr glatt und mit theoretischer Ausbeute in Anthrapurpurin über[3]).

Von Anthrarufin (1,5) und Chrysazin (1,8) soll nach Liebermann und Dehnst[4]) ein großer Teil wegen der erforderlichen hohen Temperatur gespalten werden, die Höchster Farbwerke[5]) finden dagegen, daß die Oxydation zu Oxyanthrarufin (1,2,5) bzw. Oxychrysazin (1,2,8) ziemlich glatt schon bei 180—185°, also relativ niedriger Temperatur verläuft.

Auch *Anthrachinon* selbst kann beim Schmelzen mit sehr starkem wäßrigem Alkali unter Zusatz von Oxydationsmittel wie Chlorat, Nitrat, Chromat und Quecksilber sowie Eisenoxydul zu Alizarin oxydiert werden[6]). Das so erzeugte Alizarin ist, weil frei von Flavopurpurin und Anthrapurpurin, von großer Reinheit und deshalb schön blaustichig. Der Vorgang der Hydroxylierung dürfte sich nach dem oben gesagten etwa folgendermaßen abspielen:




Die Hydroxylierung des Anthrachinons wird namentlich durch Sulfite oder solche Stoffe begünstigt, die Sulfite zu liefern vermögen, wie Sulfosäuren, Thiosulfate, Sulfide[7]). Man kann Alizarin auch herstellen, indem man *ms*-Dinitro-anthracen der Oxydationsschmelze unterwirft[8]). Im letzteren Falle werden zweckmäßig Kalk, Sulfite und ein Oxydationsmittel zugesetzt.

Die Oxydation in der Alkalischmelze macht bei den Trioxy-anthrachinonen Halt. Zur weiteren Oxydation ist man angewiesen auf die

---

[1]) Wed., D.R.P. 194955 (1906); Frdl. 9, 692; 205097 (1907); Frdl. 9, 693.
[2]) Bayer, D.R.P. 223103 (1908); Frdl. 9, 1196.
[3]) Schunck und Roemer, B. 9, 679 (1876).
[4]) Liebermann und Dehnst, B. 12, 1289 (1879).
[5]) Höchst, D.R.P. 195028 (1906); Frdl. 8, 1361; 196980 (1907); Frdl. 9, 691.
[6]) Bad., D.R.P. 186526 (1904); Frdl. 8, 237.
[7]) Bayer, D.R.P. 241806 (1911); Frdl. 10, 594; 245987 (1911); Frdl. 10, 595; 249368 (1911); Frdl. 11, 586; 251236 (1911); Frdl. 11, 587.
[8]) Griesh.-El., D.R.P. 292247 (1913); Frdl. 12, 432.

### Oxydation in saurer Lösung.

Diese wird in der Technik vornehmlich zur Darstellung der hochwichtigen Polyoxyanthrachinone (Tetra bis Hexa) angewandt, man hat aber auch gelernt, unter geeigneten Bedingungen die niedrig hydroxylierten Anthrachinone wie Chinizarin (1,4), Anthrarufin (1,5) und Purpurin (1,2,4) auf diese Weise zu erzeugen.

Man oxydiert entweder mit *Schwefelsäure* ($SO_3$) vom hochprozentigen Oleum bis herab zu konzentrierter Schwefelsäure (Bohn-Schmidtsche Reaktion) oder in konz. schwefelsaurer Lösung mit *Nitrosylschwefelsäure* (Nitriten), *Braunstein*, *Bleidioxyd* usw.

Die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure ist in der Technik schon lange bekannt, man verwandte sie aber für Abbaureaktionen (Phthalsäure aus Naphthalin). Die hier zu besprechende direkte Hydroxylierung ohne Abbau des Moleküls entdeckte Bohn beim Alizarinblau, und Schmidt hat dann mit so großem Erfolge die Reaktion zunächst auf Alizarin, dann auf weitere Oxy-anthrachinone und schließlich auf Anthrachinon selbst angewandt.

Die Oxydation mit rauchender Schwefelsäure verläuft, im ganzen betrachtet, nach dem Schema:

$$R \cdot H + SO_3 = R \cdot OH + SO_2.$$

In Wirklichkeit dürfte der Prozeß aber nicht so einfach verlaufen; man hat jedoch keinerlei Kenntnis vom Mechanismus der Reaktion, abgesehen von der Entstehung der Schwefelsäureester als Zwischenprodukten (vgl. S. 323). Besonders leicht scheinen $\alpha$-Oxy-anthrachinone hydroxyliert zu werden.

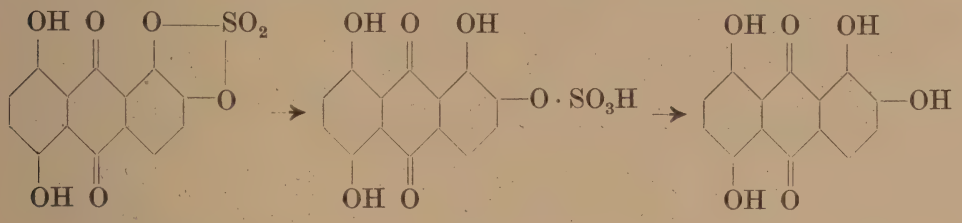
Hochprozentiges Oleum[1]) (mit 80—95 % $SO_3$) oxydiert bei mehrtägigem Stehen schon bei Temperaturen zwischen 30 und 60°, während konzentrierte Schwefelsäure[2]) Temperaturen von 250—300° erfordert. Die Gefahr einer dabei eintretenden Sulfierung ist nicht bedeutend, da ja evtl. entstandene Sulfosäuren durch Erhitzen mit 70 %iger Schwefelsäure desulfiert werden können. Viel größer ist die Gefahr einer Zerstörung des durch die Hydroxylgruppen gelockerten Anthrachinonmoleküls durch die Schwefelsäure. Man kann diese Gefahr völlig abwenden durch Zusatz von *Borsäure* zur schwefelsauren Lösung[3]). Borsäure verestert sich rasch mit den freien Hydroxylgruppen und übt so einen sehr wirksamen Schutz aus. Weiterhin verlangsamt Borsäure die Reaktion und ermöglicht so Zwischenprodukte zu fixieren, die sonst zu rasch weiteroxydiert werden. Es gelingt z. B., aus Anthrachinon bequem Chinizarin (1,4) zu gewinnen, ferner z. B., Oxyanthrarufin (1,2,5) als Zwischenprodukt der Überführung von Anthrarufin (1,5) oder Alizarin (1,2) in Alizarinbordeaux (1,2,5,8) festzuhalten. Größere Mengen Borsäure unterbinden jede Hydroxylierung.

Ähnliches erzielt man durch Verwendung von *Arsensäureestern* der Oxyanthrachinone[4]). Durch diese Arsensäureester ist man überhaupt erst auf die der Arsensäure noch überlegene Wirkung der Borsäure aufmerksam geworden. Die Anwendung der Borsäure durch R. E. Schmidt war auf diesem

[1]) Bayer, D.R.P. 60855 (1890); Frdl. **3**, 198; 64418 (1890); Frdl. **3**, 205.
[2]) Bayer, D.R.P. 64418 (1890); Frdl. **3**, 205; 81481 (1893); Frdl. **4**, 272.
[3]) Bayer, D.R.P. 81481 (1893); Frdl. **4**, 272.
[4]) Bayer, D.R.P. 69933 (1892); Frdl. **3**, 224.

Gebiete ein wesentlicher Fortschritt von nicht abzusehender Bedeutung.

Die durch Oxydation in stark schwefelsaurer Lösung entstandenen Polyoxy-anthrachinone liegen zunächst stets in Form von *Schwefelsäureestern* vor, die aber durch Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Lösen in Alkali und Versetzen mit heißen Säuren leicht in freie Oxy-anthrachinone übergeführt werden können[1]). Hierbei entstehen intermediär saure Ester, z. B.:



Auf gleiche Weise, kurzes Kochen der Lösung nach dem Verdünnen, können die bei Verwendung von Borsäure auftretenden Borsäureester in freie Oxy-anthrachinone übergeführt werden.

Absolut reine Schwefelsäure ist ohne hydroxylierende Wirkung auf Anthrachinon und Oxy-anthrachinone; es sind für diese Reaktion Spuren von Verunreinigungen erforderlich (Hg, Se), wie sie in technischen Säuren immer zu finden sind. Größere (aber immer noch katalytische) Mengen zugesetzten Quecksilbers beschleunigen die Hydroxylierung sehr. Borsäure umgekehrt verlangsamt die Hydroxylierung, wie oben betont.

Die katalytische Wirkung minimaler Spuren von Selen auf die Oxydation läßt sich durch folgende Reaktionsfolge plausibel machen[2]):

$$\begin{aligned} SeO_2 &= Se + O_2 \\ Se + 2SO_3 &= SeO_2 + 2SO_2. \end{aligned}$$

Von anderen Oxydationsmitteln kommen vor allem in Frage: Braunstein, Bleidioxyd, salpetrige Säure, Arsensäure, Persulfate, Perchlorate und elektrolytischer Sauerstoff[3]). Alle diese Oxydationsmittel werden in konzentrierter schwefelsaurer Lösung angewandt. Auch hier übt besonders Borsäure, aber auch Arsensäure oder Phosphorsäure einen günstigen Einfluß aus; statt der Borsäure ist aber auch *Quecksilber* oder seine Salze[4]) und schließlich *Mischungen von Borsäure und Quecksilber* empfohlen worden. Die wichtigsten Oxydationsmittel sind Braunstein und Nitrosylschwefelsäure (Nitrite), die andern dürften technisch bedeutungslos sein. Sehr auffällig ist die Katalyse der Oxydation mit Nitriten durch Quecksilber. In völliger Abwesenheit dieses Metalles scheint sich eine Hydroxylierung mittelst Nitrosylschwefelsäure praktisch gar nicht zu vollziehen[5]).

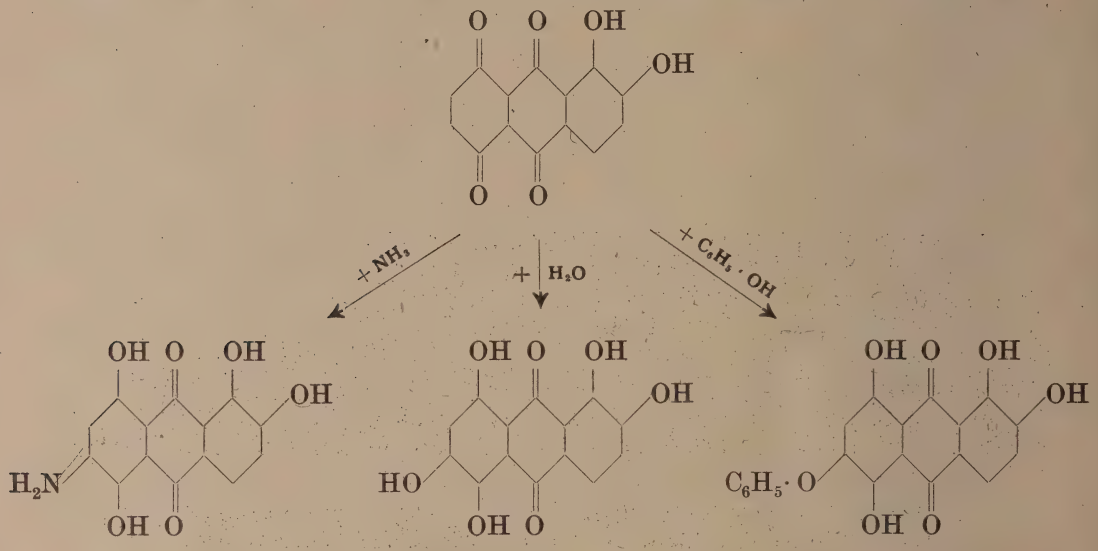
Die Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure ist eine wichtige Ergänzung der Bohn-Schmidtschen Reaktion. Sie geht auf die von de La-

[1]) Bayer, D.R.P. 60855 (1890); Frdl. **3**, 198. — R. E. Schmidt, J. pr. [2] **43**, 237 (1891). [2]) Vgl. z. B. R. E. Schmidt, Bl. Mulh. **84**, 430 (1914).

[3]) Bayer, D.R.P. 62018 (1890); Frdl. **3**, 212; 74353 (1892); Frdl. **3**, 229; 81245 (1893); Frdl. **4**, 296; 86969 (1895); Frdl. **4**, 277; 99314 (1897); Frdl. **5**, 261. — Wacker, J. pr. [2] **54**, 88 (1896). [4]) Bad., D.R.P. 153129 (1903); Frdl. **7**, 182.

[5]) R. E. Schmidt, Bl. Mulh. **84**, 436 (1914).

lande[1]) gemachte Beobachtung zurück, daß sich Alizarin auf diese Weise in Purpurin überführen läßt; heutzutage wird sie vornehmlich für die Gewinnung der hydroxylreichsten Verbindungen aus den bereits hydroxylierten Oxy-anthrachinonen verwandt. Aus der Oxydation mit Braunstein gehen als Zwischenprodukte zunächst Derivate von *Dichinonen*[2]) hervor, Körper von großer Reaktionsfähigkeit, wenn auch ihre Unbeständigkeit nicht die ihrer Muttersubstanzen, der Anthrapolychinone erreicht (vgl. S. 227 und 532). Diese Dichinone addieren leicht Ammoniak, Wasser, Phenole[3]) usw.:




In die Oxy-anthrachinone, also ihre Hydrochinone, führt man sie durch Kochen mit Wasser, oder besser durch Behandeln mit Sulfiten über[4]). Die auf letztere Art erhaltenen Farbstoffe färben reiner und kräftiger als die mit Wasser allein erhaltenen.

Die Bohn-Schmidtsche Reaktion ist nicht auf Oxy-anthrachinone beschränkt, auch Anthrachinon, Brom-anthrachinone, Halogen-anthracene und selbstverständlich dann auch Anthron sowie *m*-Oxy-benzoesäuren, die ja leicht Oxy-anthrachinone liefern, lassen sich mit Oleum[5]) oder in Gegenwart von Borsäure[6]) hydroxylieren.

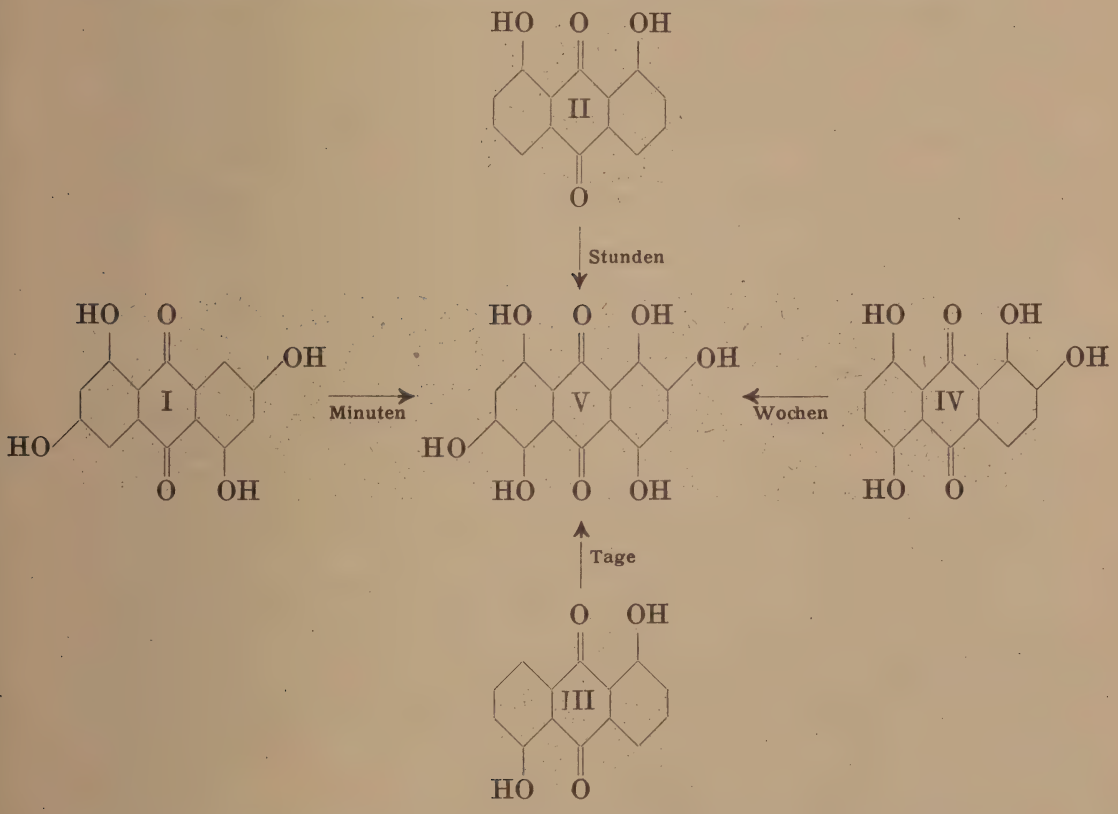
Über die *Stellungen*, welche die neu eintretenden Hydroxylgruppen einnehmen, ist zu sagen, daß im allgemeinen $\alpha$-Stellungen bevorzugt sind. Es werden aber nicht nacheinander sämtliche vier $\alpha$-Stellen besetzt, sondern nur zwei bis drei, worauf die nächste Hydroxylgruppe in eine neben einer besetzten $\alpha$-Stelle befindliche $\beta$-Stelle tritt. Darauf werden dann sämtliche noch freien $\alpha$-Stellungen besetzt. Vgl. auch das Oxydationsschema auf

---

[1]) de Lalande, B. 7, 1545 (1874); C. r. 79, 669 (1874); Bl. [2] 22, 425 (1874).
[2]) Bayer, D.R.P. 66153 (1891); Frdl. 3, 215.
[3]) Bayer, D.R.P. 70234 (1891); Frdl. 3, 230; 71306 (1891); Frdl. 3, 232; 119756 (1899); Frdl. 6, 345. [4]) Bayer, D.R.P. 66153 (1891); Frdl. 3, 215.
[5]) Bayer, D.R.P. 65453 (1891); Frdl. 3, 209; 68775 (1890); Frdl. 3, 209; 69835 (1891); Frdl. 3, 211; 81965 (1894); Frdl. 4, 271.
[6]) Bayer, D.R.P. 81959 (1893); Frdl. 4, 273; 81961 (1893); Frdl. 4, 274; 81962 (1894); Frdl. 4, 275.

S. 330, 331. Über das 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon und das 1,2,4,5,7,8-Hexaoxy-anthrachinon geht die Reaktion kaum hinaus. Diese beiden sind als *Endprodukte der Hydroxylierung* anzusehen. Sind jedoch schon sechs Hydroxylgruppen in anderer Stellung (1,2,3,5,6,7) vorhanden, so kann man freilich das 1,2,3,4,5,6,7-Heptaoxy-anthrachinon und sogar Oktaoxy-anthrachinon durch Hydroxylierung daraus gewinnen.

Die *Geschwindigkeit der Hydroxylierung* kann außerordentlich verschieden sein[1]). Während sich z. B. die Oxydation des Anthrachrysons (I) zu 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon (V) fast augenblicklich vollzieht und auch diejenige des Chrysazins (II) nur wenige Stunden braucht, geht dieselbe Reaktion beim Anthrarufin (III) schon bedeutend langsamer, und Alizarinbordeaux (IV) braucht zu völliger Überführung in (V) gar Wochen bis Monate!




**Verlauf der Oxydation im einzelnen** (vgl. Schema 10, S. 330, 331).

**Anthrachinon** selbst kann mit konzentriertem Oleum oder reinem Schwefeltrioxyd[2]), mit Kaliumperchlorat[3]) oder durch Elektrolyse[4]) in rauchender Schwefelsäure bis zum 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon oxydiert werden; unter milderen Bedingungen können dagegen verschiedene Zwischenstufen festgehalten werden, die sicher auch bei jener Oxydation durchlaufen

[1]) Vgl. z. B. R. E. Schmidt, Bl. Mulh. 84, 427 (1914).
[2]) Bayer, D.R.P. 65182 (1890); Frdl. 3, 207.
[3]) Bayer, D.R.P. 86969 (1895); Frdl. 4, 277.
[4]) Bayer, D.R.P. 74353 (1892); Frdl. 3, 229.

werden. Oxydiert man nämlich mit einem Oleum von nur 75—95 % Anhydridgehalt, dann aber bei 70—120° und in Gegenwart von Borsäure[1]), so entsteht zunächst Anthrarufin (1,5) neben wenig Chinizarin (1,4), darauf ein Trioxyanthrachinon (wahrscheinlich 1,2,5), Alizarinbordeaux (1,2,5,8) und schließlich 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon. Anders ist der Verlauf bei der Oxydation mit konzentrierter Schwefelsäure[2]) bei 250—300°, natürlich in Gegenwart von Borsäure; hierbei entsteht zunächst Chinizarin (1,4) und aus diesem Purpurin (1,2,4). Wenn man rechtzeitig abbricht, können so leicht große Mengen Chinizarin (1,4) aus Anthrachinon gewonnen werden. Quecksilberoxyd erleichtert die Bildung von Chinizarin wesentlich[3]). Ebensogut kann Chinizarin auch durch Oxydation von Anthrachinon mit Nitrosylschwefelsäure[4]) bei 220—230° gewonnen werden; Borsäure oder Quecksilbersulfat sind als Zusätze erforderlich, während Metaarsensäure Purpurin (1,2,4) entstehen läßt. Beim Verschmelzen mit sehr starkem Alkali[5]) in Gegenwart von Oxydationsmitteln liefert Anthrachinon Alizarin (1,2).

**1-Oxy-anthrachinon** als primäres Oxydationsprodukt festzuhalten, ist nicht gelungen, weil es von hochprozentigem Oleum[6]) schon unterhalb 30° rasch (ca. 1 Tag) zu Anthrarufin (1,5) oxydiert wird, während die weitere Oxydation bis zum Anthracenblau (1,2,4,5,6,8) verhältnismäßig langsam geht. Es gelingt auch, vom 1-Oxy-anthrachinon zum Chinizarin (1,4) zu kommen, nämlich mit Nitrosylschwefelsäure und Borsäure[7]) bei 180—200°. Die Kalischmelze unter Luftzutritt[8]) liefert nur wenig Alizarin (1,2), dagegen viel 1,1′-Dioxy-2,2′ dianthrachinonyl (vgl. S. 539).

**2-Oxy-anthrachinon** ist in saurer Lösung nur mit Nitrosylschwefelsäure[9]) oxydiert worden und hat dabei merkwürdigerweise Chinizarin (1,4) ergeben. Das Nitrit muß hier zunächst reduzierend auf die $\beta$-ständige Hydroxylgruppe gewirkt haben, was aber wiederum in Anbetracht des Umstandes, daß das nächste Oxydationsprodukt aus Chinizarin (1,4) Purpurin (1,2,4) ist, schwer zu verstehen ist. Die Möglichkeit einer Reduktion von Alizarin und Purpurin zu Anthrachinon durch salpetrige Säure hat Nienhaus[10]) gezeigt.

**Alizarin** (1,2) gibt bei der Oxydation mit hochprozentigem Oleum[11]) unterhalb 60° Alizarinbordeaux (1,2,5,8); als Zwischenprodukt kann bei vorsichtiger Oxydation mit Oleum unter Zusatz von Borsäure[12]) und bei nur 35° Oxyanthrarufin (1,2,5) gefaßt werden. Zu Purpurin (1,2,4) wird Alizarin oxydiert von Braunstein oder Arsensäure und Schwefelsäure[13]), von Schwefelsäure allein[14]) bei mehrstündigem Erhitzen auf 225° und von Ammoniumper-

[1]) Bayer, D.R.P. 101220 (1897); Frdl. **5**, 263.
[2]) Bayer, D.R.P. 81960 (1893); Frdl. **4**, 274.
[3]) Bayer, D.R.P. 162035 (1905); Frdl. **8**, 258.
[4]) Bayer, D.R.P. 81245 (1893); Frdl. **4**, 296.
[5]) Bad., D.R.P. 186526 (1904); Frdl. **8**, 237.
[6]) Bayer, D.R.P. 67063 (1891); Frdl. **3**, 203; 97674 (1897); Frdl. **5**, 261.
[7]) Bayer, D.R.P. 162792 (1904); Frdl. **8**, 253.
[8]) Bayer, D.R.P. 167461 (1904); Frdl. **8**, 239. — Scholl, Schwinger und Dischendorfer, B. **52**, 2254 (1919).
[9]) Bayer, D.R.P. 86630 (1895); Frdl. **4**, 301. [10]) Nienhaus, B. **8**, 774 (1875).
[11]) Bayer, D.R.P. 60855 (1890); Frdl. **3**, 198; 62531 (1890); Frdl. **3**, 199. — R. E. Schmidt, J. pr. [2] **43**, 238 (1891). — Gattermann, J. pr. [2] **43**, 247 (1891).
[12]) Bayer, D.R.P. 156960 (1903); Frdl. **8**, 254. — Graebe, A. **349**, 205 (1906).
[13]) de Lalande, B. **7**, 1545 (1874); C. r. **79**, 669 (1874); Bl. [2] **22**, 425 (1874).
[14]) Liebermann und Hohenemser, B. **35**, 1781 (1902).

sulfat[1]) in schwach rauchender Schwefelsäure bei 20—50°. Ist bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Borsäure zugegen, so entsteht glatt 1,2,3,4-Tetraoxy-anthrachinon, ohne daß nebenher Purpurin auftritt[2]). Bei energischer Oxydation in Oleum, entweder elektrolytisch[3]) oder mit Kaliumperchlorat[4]) entsteht 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon.

**Purpuroxanthin** (1,3) wird durch Kalischmelze[5]), durch Braunstein und Schwefelsäure[6]) oder durch rauchende Schwefelsäure[7]) sehr leicht zu Purpurin (1,2,4) oxydiert.

**Chinizarin** (1,4) wird von hoch erhitzter konz. Schwefelsäure[8]), von hoch erhitzter Nitrosylschwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber und Arsensäure oder Phosphorsäure[9]) und schließlich auch von Braunstein und Schwefelsäure[10]) bei 140° zu Purpurin (1,2,4) oxydiert. Hochprozentiges Oleum[11]) bei niederer Temperatur, 25—50°, erzeugt dagegen Alizarinbordeaux (1,2,5,8). In alkalischer Lösung und zwar bereits sodaalkalischer, entstehen Dianthrachinonylderivate (vgl. S. 539).

**Anthrarufin** (1,5) gibt in der alkalischen Oxydationsschmelze[12]) Oxyanthrarufin (1,2,5). Von Oleum[13]) wird es sehr langsam bis zum 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon oxydiert.

**1,6-Dioxy-anthrachinon** wird durch Oxydationsschmelze[14]) in Flavopurpurin (1,2,6) übergeführt.

**1,7-Dioxy-anthrachinon** gibt ganz analog[15]) Anthrapurpurin (1,2,7).

**Chrysazin** (1,8) wird von hochprozentigem Oleum[16]), von konzentrierter Schwefelsäure[17]) in Gegenwart von Borsäure und Quecksilberoxyd bei 180 bis 200° und von Nitrosylschwefelsäure[18]) mit Borsäure bei 170—180° nicht wie Chinizarin (1,4) und wahrscheinlich auch Anthrarufin (1,5) in $\beta$-Stellung, sondern in $\alpha$-Stellung hydroxyliert. Es entsteht aber ausschließlich 1,4,5-Trioxy-anthrachinon und selbst bei hohen Temperaturen wird kein 1,4,5,8-Tetraoxy-anthrachinon gebildet, während doch Anthrachinon mit Leichtigkeit zweimal in $\alpha$-Stellung (1,4 oder 1,5) oxydiert wird. Nach Angabe einer Patentschrift[19]) soll sich jedoch als Zwischenstufe zwischen Chrysazin (1,8)

---

[1]) Wacker, J. pr. [2] **54**, 88 (1896). [2]) Bayer, D.R.P. 421235 (1924).
[3]) Bayer, D.R.P. 74353 (1892); Frdl. **3**, 229.
[4]) Bayer, D.R.P. 86969 (1896); Frdl. **4**, 278.
[5]) Rosenstiehl, C. r. **79**, 765 (1874); A. ch. [5] **18**, 229 (1879). — Liebermann und v. Kostanecki, A. **240**, 267 (1887).
[6]) Rosenstiehl, C. r. **79**, 765 (1874); A. ch. [5] **18**, 229 (1879).
[7]) Bayer, D.R.P. 63693 (1890); Frdl. **3**, 201.
[8]) Bayer, D.R.P. 81960 (1893); Frdl. **4**, 274.
[9]) Bad., D.R.P. 153129 (1903); Frdl. **7**, 182.
[10]) Baeyer und Caro, B. **8**, 152 (1875).
[11]) Bayer, D.R.P. 63693 (1890); Frdl. **3**, 201. — Gattermann, J. pr. [2] **43**, 239 (1891).
[12]) Schunck und Roemer, B. **11**, 1177 (1878). — Liebermann und Boeck, B. **11**, 1617 (1878). — Graebe, A. **349**, 215 (1906). — Höchst, D.R.P. 195028 (1906); Frdl. **8**, 1361.
[13]) Bayer, D.R.P. 97674 (1897); Frdl. **5**, 261; 101220 (1897); Frdl. **5**, 263.
[14]) Frobenius und Hepp, B. **40**, 1048 (1907).
[15]) Schunck und Roemer, B. **11**, 972 (1878). — Offermann, A. **280**, 14 (1894). [16]) Bayer, D.R.P. 161026 (1904); Frdl. **8**, 256.
[17]) Bayer, D.R.P. 162035 (1904); Frdl. **8**, 258.
[18]) Bayer, D.R.P. 163041 (1904); Frdl. **8**, 257.
[19]) Bayer, D.R.P. 162035 (1904); Frdl. **8**, 258.

und 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon 1,4,5,8-, sowie 1,2,4,8-Tetraoxy-anthrachinon nachweisen lassen. Bei der alkalischen Oxydationsschmelze[1]) tritt das Hydroxyl, wie immer, in β-Stellung, es entsteht also Oxychrysazin (1,2,8).

**Anthraflavinsäure** (2,6) geht durch Kalischmelze[2]) in Flavopurpurin (1,2,6) über. Braunstein und Schwefelsäure[3]) oxydieren bei 130° bis zum 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon.

**Isoanthraflavinsäure** (2,7) gibt bei der Kalischmelze[4]) sehr glatt Anthrapurpurin (1,2,7).

**Anthragallol** (1,2,3) gibt, mit schwach rauchender oder konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure[5]) oxydiert, 1,2,3,4-Tetraoxy-anthrachinon, dasselbe Produkt auch bei der Oxydation mit Braunstein, Salpetersäure oder Persulfaten und Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur und in Gegenwart von Borsäure[6]), deren Anwesenheit unerläßlich ist, weil sonst das Anthragallol völlig zerstört wird.

**Purpurin** (1,2,4) kann durch längere Einwirkung hochprozentigen Oleums[7]) unterhalb 60° zu einem von Alizarinbordeaux verschiedenen Purpurinbordeaux, wahrscheinlich 1,2,4,5- oder 1,2,4,8-Tetraoxy-anthrachinon oxydiert werden. Oxydiert man Purpurin zum Purpurinchinon, so läßt sich dieses durch Addition von Wasser in 1,2,3,4-Tetraoxy-anthrachinon überführen[8]).

**Oxyanthrarufin** (1,2,5) wird von Oleum leicht zu Alizarinbordeaux (1,2,5,8) oxydiert[9]), es ist nur Zwischenstufe zwischen Alizarin (1,2) und Alizarinbordeaux (1,2,5,8).

**Flavopurpurin** (1,2,6) wird in saurer Lösung zu Oxyflavopurpurin (1,2,4,6) oxydiert. Die Oxydation mit Arsensäure oder Braunstein in Schwefelsäure[10]) soll nur äußerst mäßige Resultate liefern, weil bei niederer Temperatur die Oxydation zum Stillstand kommt, wenn ein Bruchteil des Farbstoffes oxydiert ist, bei höherer Temperatur aber höher hydroxylierte Produkte entstehen. Mit Nitrosylschwefelsäure[11]) gelingt die Oxydation ganz gut; wesentlich ist es, die richtige Borsäuremenge zu nehmen, weil ein zuviel die Reaktionstemperatur erhöht und die Ausbeute verringert.

**Anthrapurpurin** (1,2,7) wird analog[12]) in Oxyanthrapurpurin (1,2,4,7) übergeführt, das aber erheblich schwieriger als Oxyflavopurpurin zu erhalten ist. Quecksilbersulfat setzt zwar die Reaktionstemperatur herab, begünstigt aber die Bildung von Nebenprodukten. Die besten Resultate gibt eine Nitrosylschwefelsäure, die etwas Wasser enthält[13]).

---

[1]) Liebermann, A. 183, 191 (1876). — Liebermann und Dehnst, B. 12, 1290 (1879). — Höchst, D.R.P. 195028 (1906); Frdl. 8, 1361.

[2]) Schunck und Roemer, B. 9, 679 (1876). — v. Perger, J. pr. [2], 18, 171 1878). — Wed., D.R.P. 194955 (1906); Frdl. 9, 692. — Bayer, D.R.P. 205097 (1907); Frdl. 9, 693. [3]) Bayer, D.R.P. 69842 (1892); Frdl. 3, 223.

[4]) Schunck und Roemer, B. 9, 679 (1876).

[5]) Bayer, D.R.P. 86968 (1895); Frdl. 4, 276.

[6]) Bayer, D.R.P. 102638 (1898); Frdl. 5, 264.

[7]) Bayer, D.R.P. 60855 (1890); Frdl. 3, 199.

[8]) Dimroth, Friedemann und Kämmerer, B. 53, 487 (1920).

[9]) Bayer, D.R.P. 156960 (1903); Frdl. 8, 254.

[10]) Bayer, D.R.P. 67061 (1890); Frdl. 3, 202.

[11]) Dimroth und Fick, A. 411, 326 (1916).

[12]) Bayer, D.R.P. 67061 (1890); Frdl. 3, 202.

[13]) Dimroth und Fick, A. 411, 326 (1916).

**Oxyflavopurpurin** (1,2,4,6) kann durch Braunstein und Schwefelsäure[1]) in 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon übergeführt werden,

**Oxyanthrapurpurin** (1,2,4,7) analog in 1,2,4,5,7,8-Hexaoxy-anthrachinon[2]).

**Purpurinbordeaux** (1,2,4,5 oder 1,2,4,8) gibt, mit Braunstein und Schwefelsäure[3]) oxydiert, Alizarinpentacyanin (1,2,4,5,8), während Oleum[4]) zu 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon oxydiert.

**Rufiopin** (1,2,5,6) bleibt bei der Kalischmelze[5]) unverändert, kann aber in saurer Lösung[6]) zu 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon oxydiert werden.

**Alizarinbordeaux** (1,2,5,8) ist durch 80 %iges Oleum bei 50° oder durch konzentrierte Schwefelsäure[7]) bei 200° weiter hydroxylierbar bis zum Anthracenblau (1,2,4,5,6,8). Die Hydroxylierung mit Oleum kann jedoch Wochen bis Monate in Anspruch nehmen. Mit Braunstein oder Arsensäure[8]) oder durch Elektrolyse[9]) in Schwefelsäure werden zwei Cyanine, Alizarinpentacyanin (1,2,4,5,8) und Alizarinhexacyanin (1,2,4,5,7,8), nebenher auch Anthracenblau (1,2,4,5,6,8) erhalten. Bei der Oxydation mit Arsensäure entsteht kein Dichinon als Zwischenprodukt.

**Anthrachryson** (1,3,5,7) geht bei der Oxydation mit 80 %igem Oleum[10]), mit konz. Schwefelsäure und Borsäure[11]) (evtl. auch Mercurosulfat[12])), mit Braunstein[13]) oder Perchlorat[14]) und Schwefelsäure sehr rasch, fast augenblicklich in 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon über.

**Alizarinpentacyanin** (1,2,4,5,8) wird von 80 %igem Oleum[15]) bei niederer Temperatur, von konz. Schwefelsäure[16]) bei 190° in 1,2,4,5,6,8- und 1,2,4,5,7,8-Hexaoxyanthrachinon übergeführt.

**Rufigallussäure** (1,2,3,5,6,7) konnte v. Georgievics[17]) mit Schwefelsäuremonohydrat, Borsäure und einer Spur Quecksilberoxyd bei 250° zu Oktaoxy-anthrachinon oxydieren.

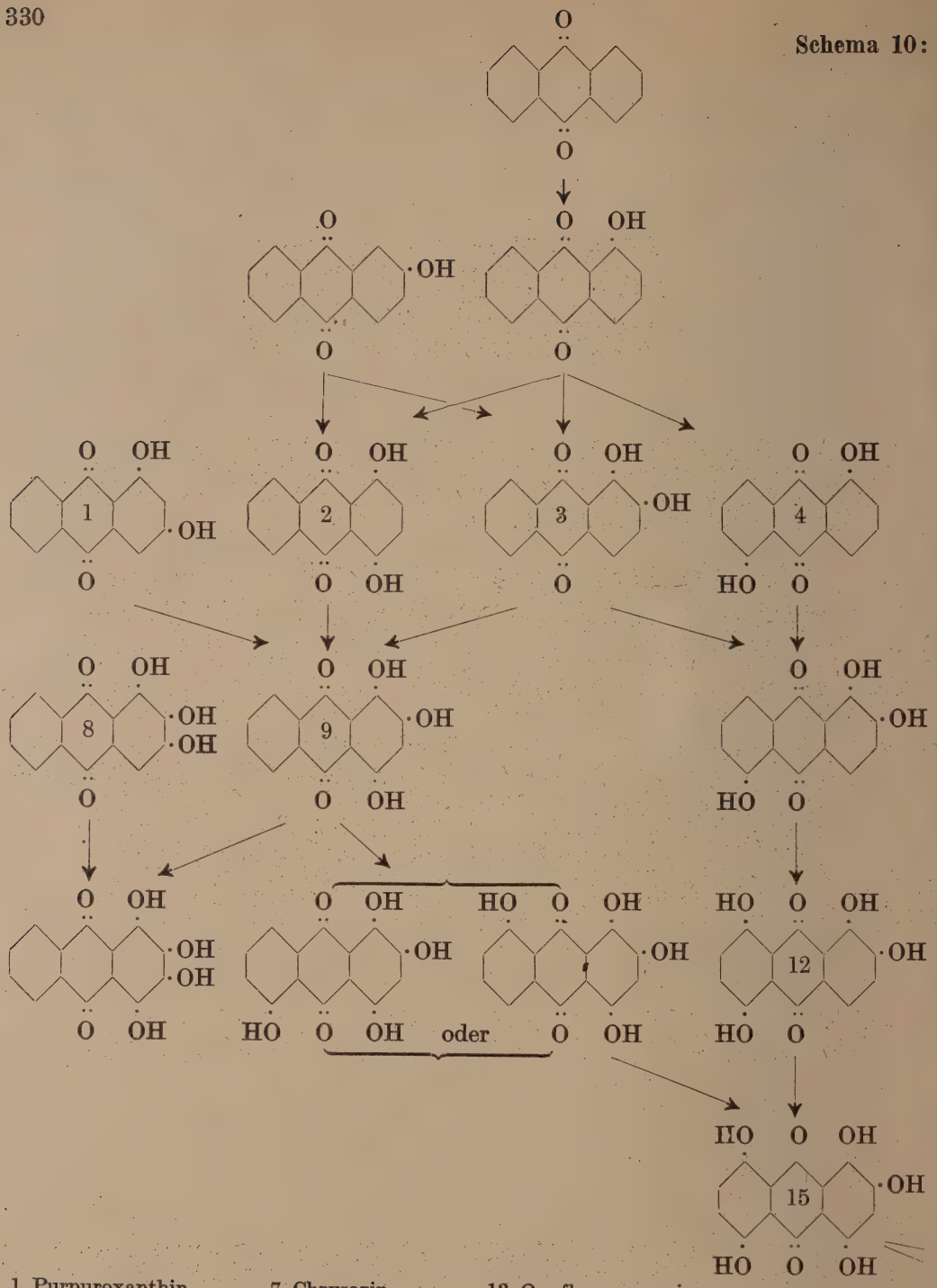
*Reduktion von Oxy-anthrachinonen.*

Bei der Reduktion der Oxy-anthrachinone werden natürlich in erster Linie die Ringcarbonyle angegriffen, in einigen Fällen werden aber außerdem auch noch Hydroxylgruppen aus den Seitenkernen entfernt, teilweise oder völlig, wobei dann im Grenzfalle Anthracen oder gar

---

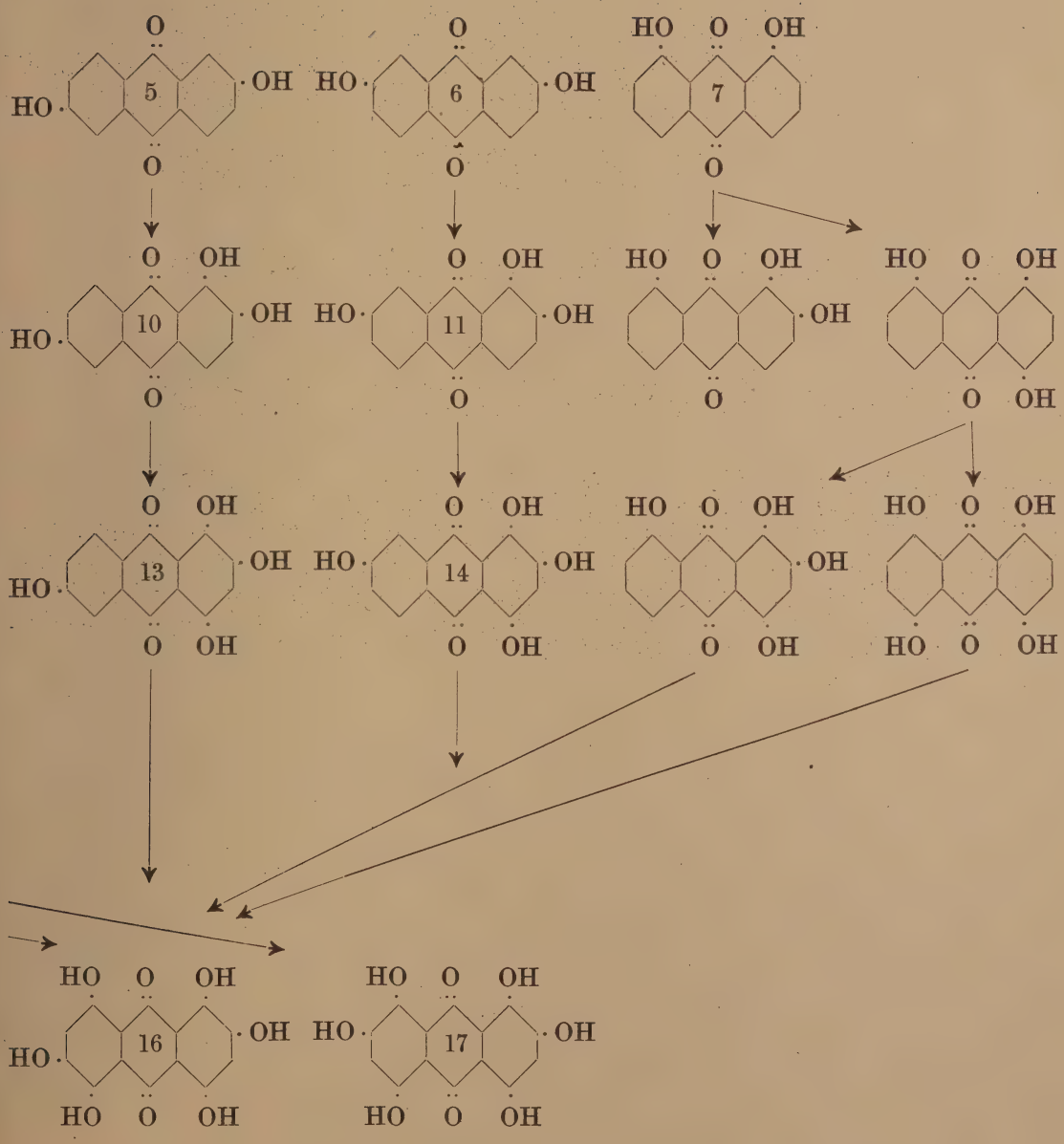
[1]) Bayer, D.R.P. 69842 (1892); Frdl. **3**, 223.
[2]) Bayer, D.R.P. 69842 (1892); Frdl. **3**, 223.
[3]) Bayer, D.R.P. 62506 (1890); Frdl. **3**, 215.
[4]) Bayer, D.R.P. 64418 (1890); Frdl. **3**, 205.
[5]) Liebermann und Chojnacki, A. **162**, 323 (1872).
[6]) Bayer, D.R.P. 103988 (1898); Frdl. **5**, 266.
[7]) Bayer, D.R.P. 64418 (1890); Frdl. **3**, 205. — R. E. Schmidt, J. pr. [2] **43**, 243 (1891). — Gattermann, J. pr. [2] **43**, 250 (1891).
[8]) Bayer, D.R.P. 62018 (1890); Frdl. **3**, 212; 62505 (1890); Frdl. **3**, 214; 66153 (1891); Frdl. **3**, 215. [9]) Bayer, D.R.P. 74353 (1892); Frdl. **3**, 229.
[10]) Bayer, D.R.P. 65375 (1891); Frdl. **3**, 208.
[11]) Bayer, D.R.P. 81481 (1893); Frdl. **4**, 272.
[12]) Bayer, D.R.P. 162035 (1905); Frdl. **8**, 258.
[13]) Bayer, D.R.P. 68123 (1891); Frdl. **3**, 222.
[14]) Bayer, D.R.P. 86969 (1895); Frdl. **4**, 277.
[15]) Bayer, D.R.P. 69388 (1892); Frdl. **3**, 211.
[16]) Bayer, D.R.P. 66153 (1891); Frdl. **3**, 215.
[17]) v. Georgievics, M. **32**, 347 (1911).

**Schema 10:**




1 Purpuroxanthin
2 Chinizarin
3 Alizarin
4 Anthrarufin
5 Anthraflavinsäure
6 Isoanthraflavinsäure
7 Chrysazin
8 Anthragallol
9 Purpurin
10 Flavopurpurin
11 Anthrapurpurin
12 Alizarinbordeaux
13 Oxyflavopurpurin
14 Oxyanthrapurpurin
15 Alizarinpentacyanin
16 Anthracenblau WR
17 Alizarinhexacyanin

[1]) Die Oxy-anthrachinone mit gleichvielen Hydroxylgruppen sind in je einer wagerechten Zeile vereinigt.


5
6
7
10
11
13
14
16
17
HO
OH
O

dessen Hydride entstehen. Gelingt es, die Reduktion so zu leiten, daß nur ein Teil der Hydroxylgruppen entfernt wird und gleichzeitig die Reduktion der Ringcarbonyle nicht die Anthrahydrochinonstufe überschreitet, welche ja in alkalischer Lösung schon durch Luftsauerstoff leicht wieder zur Chinonstufe oxydiert werden kann, so ist damit die Möglichkeit gegeben, von einem höher hydroxylierten zu einem niedriger hydroxylierten Anthrachinon zu kommen. Für die Darstellung von Oxy-anthrachinon ist die Methode von geringer Bedeutung (höchstens für die Darstellung des Purpuroxanthins), sie kann aber gelegentlich für die Aufklärung der Konstitution von Oxy-anthrachinonen gute Dienste leisten.

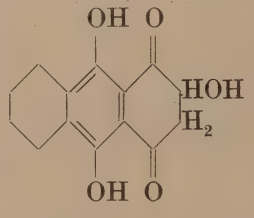
Die Leukoverbindungen (Anthrahydrochinonstufen) der Oxy-anthrachinone sind übrigens an anderer Stelle beschrieben (S. 183—186); hier sollen nur die Zusammenhänge zwischen den Oxy-anthrachinonen selbst erörtert werden, wozu auch besonders auf das Schema (S. 334) hingewiesen wird.

Geeignete *Reduktionsmittel* sind: Jodwasserstoff und Phosphor[1]) (mit Vorsicht anzuwenden), Alkalistannit[2]), alkalisches Hydrosulfit[3]), Zinkstaub und Eisessig[4]).

Rufigallussäure[5]) wie auch Anthragallol[6]) sollen durch Natriumamalgam zu Alizarin reduziert werden.

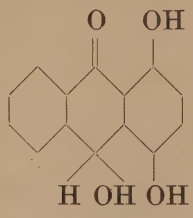
Ein lehrreiches Beispiel für die Brauchbarkeit der Reduktionsmethode zu Konstitutionsbestimmungen ist die Reduktion von Oxyflavopurpurin und Oxyanthrapurpurin mit Zinkstaub und Eisessig, wobei nach Oxydation mit Luft in beiden Fällen 1,4,6-Trioxy-anthrachinon entstand[7]).

Beim Purpurin kann die Reduktion einen doppelten Verlauf nehmen. Besonders *in alkalischer Lösung* bildet sich äußerst leicht Purpuroxanthin[8]), so beim Behandeln mit Natriumstannit, mit Zinkstaub und Ammoniak, mit ammoniakalischem Hydrosulfit, mit gelbem Phosphor in alkalischer Lösung, aber auch beim Erhitzen mit Phosphortrijodid und Wasser. *In saurer Lösung*[9]) (Zink + Eisessig, Aluminiumbronze + konz. Schwefelsäure) werden dagegen die zwei sog. Leukochinizarine gebildet, von denen Leukochinizarin I, wahrscheinlich[10]):




[1]) Liebermann, A. **212**, 15 (1882). [2]) Liebermann, A. **183**, 214 (1876).
[3]) Höchst, D.R.P. 212697 (1907); Frdl. **9**, 691.
[4]) Dimroth und Fick, A. **411**, 330 (1916).
[5]) Widman, Bl. [2] **24**, 359 (1875); B. **9**, 856 (1876).
[6]) Seuberlich, B. **10**, 39 (1877).
[7]) Dimroth und Fick, A. **411**, 330 (1916).
[8]) Schützenberger und Schiffert, Bl. [2] **4**, 14 (1865). — Rosenstiehl, C. r. **79**, 764 (1874); B. **10**, 2172 (1877); A. ch. [5] **18**, 224 (1879). — Liebermann, A. **183**, 214 (1876). — Graebe und Bernhard, A. **349**, 207, 229 (1906). — Höchst, D.R.P. 212697 (1907); Frdl. **9**, 691.
[9]) Bayer, D.R.P. 89027 (1895); Frdl. **4**, 322; 246079 (1911); Frdl. **11**, 589. — Vgl. auch Schunck und Roemer, B. **10**, 554 (1877).
[10]) K. H. Meyer und Sander, A. **420**, 118 (1920).

schon durch Wasserabspaltung Chinizarin liefert, während Leukochinizarin II:




durch Oxydation in Chinizarin übergeht.

Chinizarin kann durch Reduktion in 1-Oxy-anthrachinon übergeführt werden[1]), Alizarin zu geringem Betrage in 2-Oxy-anthrachinon[2]).

Wie es scheint, vermag salpetrige Säure in konz. Schwefelsäure (Nitrosylschwefelsäure), die ja andererseits auch hydroxylierend wirkt, aus Oxyanthrachinonen wie Alizarin und Purpurin sämtliche Hydroxyle zu eliminieren; Nienhaus[3]) gibt wenigstens an, auf diese Weise Anthrachinon erhalten zu haben.

Die Bildung von Oxy-anthrachinonen durch *Oxydation von Acetoxyanthracenen* und Verseifung der entstandenen Acetoxy-anthrachinone ist natürlich keine Darstellungsweise der erstgenannten Körper, besitzt aber Bedeutung für die Konstitutionsbestimmung der Anthrole und Anthradiole. Es genügt, auf einige Beispiele hinzuweisen[4]).

*Eliminierung von Substituenten.*

Die *Eliminierung von Sulfogruppen* ist beim Anthrachinon sehr leicht bewerkstelligt: durch Erhitzen mit 20—80 %iger Schwefelsäure auf 150—180° (je nach Erfordernis) oder auch durch Reduktion in saurer Lösung. So ist denn auch die Überführung der wasserlöslichen Oxy-sulfosäuren (besonders auch der Farbstoffe) in wasserunlösliche Oxy-anthrachinone vielfach beschrieben[5]). Vgl. darüber auch das Kapitel Sulfosäuren.

Ein unfehlbares Verfahren in der Anthrachinonreihe ist die *Beseitigung von Aminogruppen* durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumlösung mit Alkohol[6]). Man pflegt dabei auf 60° zu erhitzen, und es gelingt, bei dieser Temperatur auch solche Diazoniumgruppen durch Wasserstoff zu ersetzen, bei denen der Ersatz durch Hydroxyl recht scharfe Reaktionsbedingungen erfordert[7]).

---

[1]) Liebermann und Giesel, B. **10**, 606 (1877); A. **212**, 15 (1882).

[2]) Liebermann und O. Fischer, B. **8**, 975 (1875).

[3]) Nienhaus, B. **8**, 774 (1875).

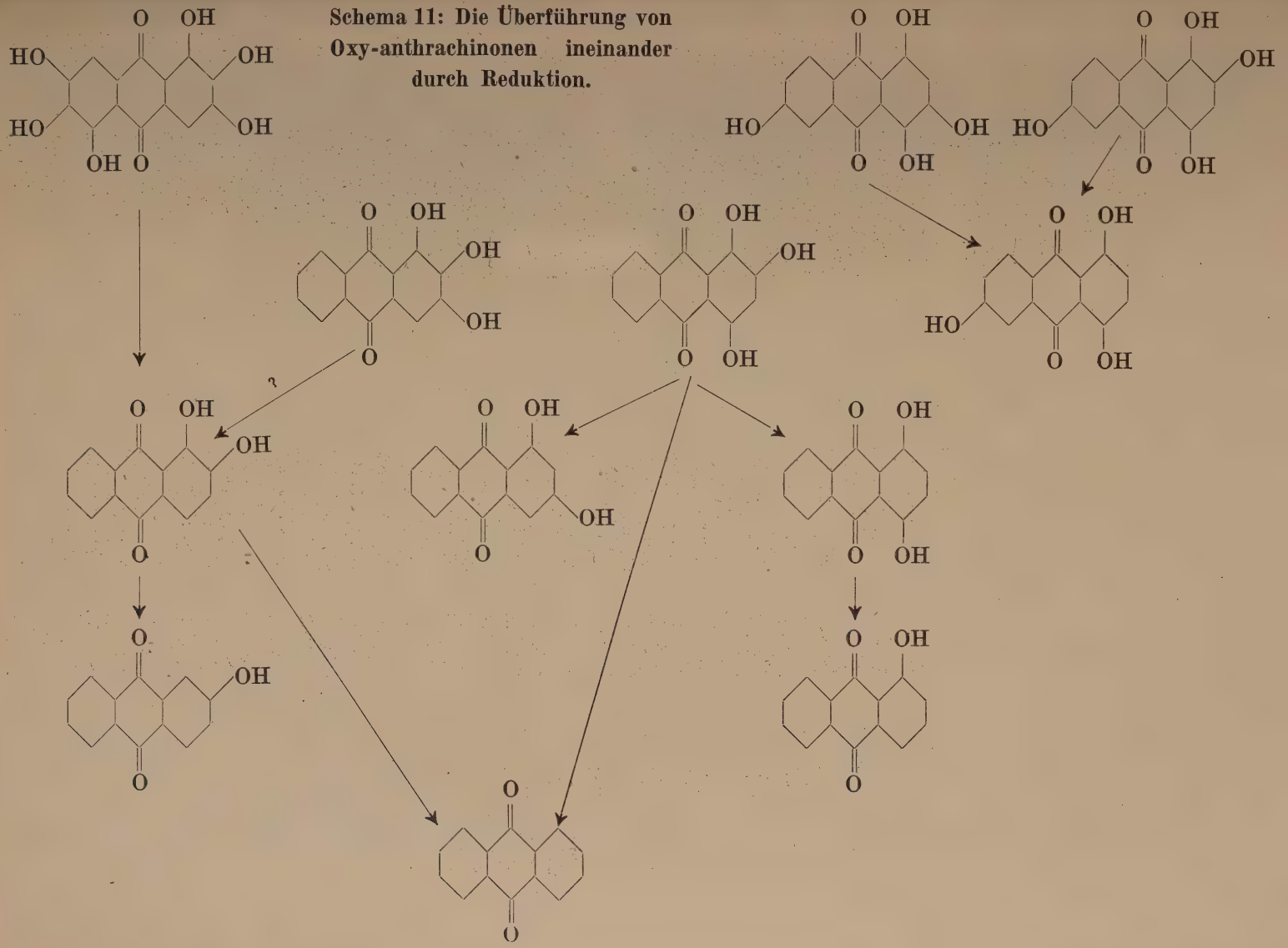
[4]) Pleus, B. **35**, 2926 (1902). — Liebermann, A. **212**, 53 (1882). — Lagodzinski, B. **36**, 4021 (1903). — Haslinger, B. **39**, 3537 (1906). — Liebermann und Boeck, B. **11**, 1616 (1878). — Liebermann, B. **12**, 186 (1879).

[5]) Z. B.: Graebe, B. **12**, 571 (1879). — R. E. Schmidt, J. pr. [2] **43**, 232 (1891). — Bayer, D.R.P. 56951 (1890); Frdl. **3**, 269; 62505 (1890); Frdl. **3**, 214; 103898 (1897); Frdl. **5**, 267; 160104 (1903); Frdl. **8**, 236; 172688 (1904); Frdl. **8**, 259. — Höchst, D.R.P. 75490 (1893); Frdl. **4**, 337; 84774 (1895); Frdl. **4**, 279.

[6]) Z. B.: Liebermann, A. **183**, 184, 208, 213 (1876). — v. Perger, J. pr. [2] **18**, 147 (1878). — Schrobsdorff, B. **36**, 2936 (1903). — Böck, M. **26**, 585 (1905). — Oesterle und Riat, Arch. d. Pharmacie **247**, 416 (1909).

[7]) Bayer, D.R.P. 161954 (1904); Frdl. **8**, 252; 163517 (1904); Frdl. **8**, 251.

**Schema 11: Die Überführung von Oxy-anthrachinonen ineinander durch Reduktion.**



Die *Eliminierung von Carboxylgruppen*, teils direkt unter Abspaltung von Kohlendioxyd, teils über das Amid und Amin, hat mehrfach zu Oxy-anthrachinonen geführt[1]). Ganz besonders leicht, schon durch kurzes Kochen mit Kalilauge, geht Purpurin-3-carbonsäure (Pseudopurpurin) in Purpurin über[2]).

Der *Ersatz von Hydroxylgruppen* durch Wasserstoff ist als Reduktion weiter oben beschrieben. Indirekt können Hydroxyle in manchen Fällen eliminiert werden durch Überführung in Amino-oxyverbindungen („Amide") und Abspaltung der Aminogruppe über die Diazoverbindung. Diese Überführung von Oxy-anthrachinonen ineinander mit Hilfe ihrer Amide ist aber bisher nur in sehr wenigen Fällen durchgeführt worden.

### b) Eigenschaften (allgemein).

Sämtliche Oxy-anthrachinone sind gefärbt (gelb, orange und rot), aber nur zum Teil Farbstoffe. Ihre Lösungen in Alkalien und in Schwefelsäure sind tief gefärbt. Die Kenntnis der *Absorptionsspektren*[3]) dieser Lösungen ist nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch von großer Bedeutung. Die dauernde Verfolgung des Absorptionsspektrums ist besonders bei der sauren Oxydationsschmelze oft die einzige zuverlässige Kontrolle, die den richtigen Zeitpunkt zum Abbrechen der Reaktion zu erkennen gestattet; auch für Identifizierungen ist das Absorptionsspektrum von großem Wert.

Bei der Herstellung alkalischer Lösungen ist auf die Alkalimenge zu achten, weil die Absorption neutraler (mit berechneter Menge Alkali) hergestellter Lösungen oft sehr verschieden ist von der Absorption solcher Lösungen, die überschüssiges Alkali enthalten. Purpurin z. B. zeigt jedoch in neutraler und alkalischer Lösung dasselbe Spektrum. Vergleicht man die Absorptionskurven der einfacheren Oxy-anthrachinone in alkalischer Lösung[4]), so ergibt sich deutlich die stärker auxochrome Wirkung der $\beta$-ständigen Hydroxylgruppen, denn Erythrooxyanthrachinon (1), Chinizarin (1,4) und Anthrarufin (1,5) haben nur einen Streifen, 2-Oxy-anthrachinon, Alizarin (1,2) und Purpurin (1,2,4) haben drei, Anthraflavin (2,6) und Isoanthraflavin (2,7) sogar vier Streifen.

Viel charakteristischer als das Spektrum der alkalischen Lösungen ist dasjenige der Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure[5]). In vielen Fällen ändert sich dieses Spektrum in charakteristischer Weise durch Zusatz von Borsäure.

Das *Sublimationsvermögen* der Oxy-anthrachinone ist meist sehr bedeutend. Seine verschiedene Stärke kann bisweilen mit Vorteil zur Trennung der Verbindungen benutzt werden. So läßt sich auch Alizarin neben Flavopurpurin und Anthrapurpurin nachweisen: bei 110° sublimiert nur Alizarin, bei 160° Flavopurpurin, bei 170° Anthrapurpurin. Zwecks quantitativer

---

[1]) Z. B.: Schunck und Roemer, B. **10**, 172 (1877). — Birukow, B. **20**, 2438 1887). — Léger, C. r. **154**, 282 (1912). — Eder und Hauser, Helv. **8**, 126 (1925).

[2]) Liebermann und Plath, B. **10**, 614, 1619 (1877). — Rosenstiehl, C. r. **79**, 681 (1874); **84**, 561, 1619 (1877).

[3]) Meek und Watson, Soc. **109**, 544 (1916).

[4]) R. Meyer und O. Fischer, B. **46**, 85 (1913).

[5]) Liebermann und v. Kostanecki, B. **19**, 2327 (1886). — Meek, Soc. **111**, 969 (1917).

Bestimmung des Alizarins in einem Gemisch der drei erhitzt man auf 140°, hierbei geht nur Alizarin fort[1]). Durch Vakuumsublimation können Hystazarin und Alizarin getrennt werden[2]).

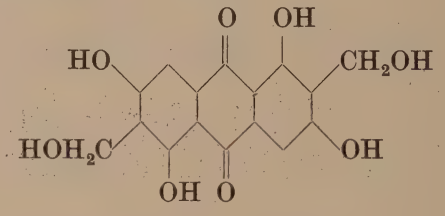
Auch hydroxylreiche Oxy-anthrachinone können bisweilen unzersetzt destilliert werden[3]).

Außer den soeben kurz gestreiften Verfahrung zur Trennung der Oxy-anthrachinone kommen in Frage: das verschiedene Verhalten gegen Alaunlösung, das Verhalten der Salze gegen Kohlensäure[4]) und die Löslichkeitsunterschiede der Acetate.

Viele Oxy-anthrachinone wirken *abführend*, besonders stark Chrysazin und auch die Trioxyverbindungen; unwirksam (bei der Katze) sind dagegen diejenigen, die mehr als vier Hydroxyle enthalten. Rufigallussäure (1,2,3,5,6,7) wirkt jedoch beim Menschen abführend. Solche Verbindungen, die Nebenerscheinungen zeigen, können bei teilweiser Acylierung brauchbare Mittel abgeben. So ist Anthrapurpurindiacetat unter dem Namen *Purgatin* als mildes Abführmittel im Gebrauch, desgleichen ein Gemisch von Acetyl-rufigallussäure-pentamethyläther und Diacetyl-rufigallussäure-tetramethyläther unter dem Namen *Exodin*.

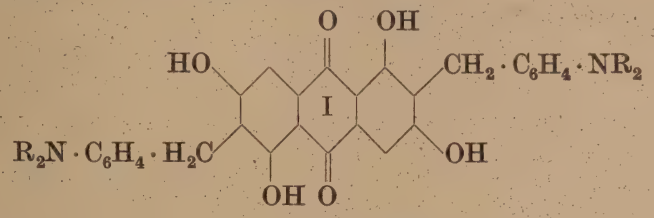
*Chemisches Verhalten* bei der Oxydation s. S. 227, 228, 318—329,
bei der Reduktion s. S. 329,
bei der Halogenierung s. S. 384—387,
bei der Nitrierung s. S. 391—395,
bei der Sulfierung s. S. 397—399,
bei der Salzbildung s. S. 339—342,
bei der Veresterung und Verätherung s. S. 342—348,
bei der Kalischmelze s. S. 318—321,
gegen Ammoniak s. S. 414,
gegen Amine s. S. 427, 428.

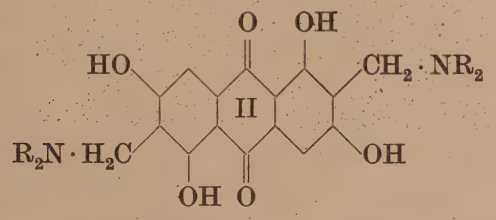
Mit Formaldehyd kondensieren sich manche Oxy-anthrachinone zu Verbindungen folgender Art[5]):




[1]) Schunck und Roemer, B. **13**, 42 (1880).
[2]) Schrobsdorff, B. **36**, 2938 (1903).
[3]) Gattermann, J. pr. [2] **43**, 246 (1891).
[4]) Charakteristisch für die β-ständige Hydroxylgruppen enthaltenden Oxy-anthrachinonderivate ist ihre leichte Löslichkeit in kalten Soda-(Carbonat)-lösungen. Die nur α-ständige Hydroxyle enthaltenden Derivate des Anthrachinons lösen sich in kalten Sodalösungen nicht. Dieses Verhalten kann man zur Trennung von α- bzw. β-ständigen Oxy-anthrachinonderivaten benutzen. So läßt sich auf diese Weise eine quantitative Trennung z. B. zwischen 1-Oxy- und 2-Oxy-anthrachinon, ferner von 1,5 (und 1,8)-Dioxy-anthrachinon und 1,7-Dioxy-anthrachinon durchführen. Ebenso geht bei der Bearbeitung eines Gemenges von Chinizarin und Purpurin mit kalter Sodalösung nur das Purpurin in Lösung. Privatmitteilung von M. Iljinsky.
[5]) Höchst, D.R.P. 184768 (1906); Frdl. **9**, 694. — Bad., D.R.P. 192484 (1906); Frdl. **9**, 698.

An sich ohne Bedeutung, geben solche Verbindungen mit Sulfiten wasserlösliche Produkte, die besonders im Baumwolldruck sehr echte und leuchtende Färbungen liefern sollen. Mit Aminen kondensieren sich die *Carbinole* in zweierlei Weise: tertiäre aromatische Amine[1]) geben Verbindungen vom Typus (I), sekundäre aromatische Amine oder Ammoniak und die aliphatischen Amine geben nach Art von (II) konstituierte Körper[2]):




Auch ein Naturprodukt, Aloe-Emodin gehört zu diesen Anthrachinonylcarbinolen (vgl. S. 378).

### c) Färberische Eigenschaften.

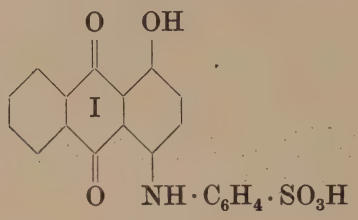
### Theorie der Salz- und Lackbildung.

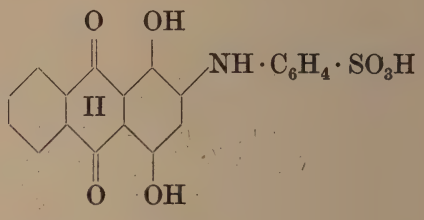
Der älteste Versuch, die Erfahrungen über die beizfärbenden Eigenschaften der Oxy-anthrachinone in eine Regel zusammenzufassen, rührt von Liebermann und v. Kostanecki[3]) her. Diese Regel lautet kurz: „*Sämtliche färbenden Oxy-anthrachinone sind Alizarinabkömmlinge.*“ Wenn man bedenkt, daß die Regel zu einer Zeit aufgestellt worden ist, als Hystazarin noch nicht bekannt war, wird man finden, daß sie im großen und ganzen ein zutreffendes Bild gibt, wenigstens, wenn man unter Beizfärbevermögen ein solches von technisch brauchbarer Intensität versteht und wenn man als Maßstab die Färbungen gelten läßt, die auf Al-, Cr-, Fe- oder Sn-gebeizter Baumwolle entstehen. Mit dem schwachen Färbevermögen der beiden Monooxy-anthrachinone, des Xanthopurpurins (1,3) und Chinizarins (1,4) ist dabei nicht gerechnet. Das Hystazarin hat sich ja dann als Beizenfarbstoff von gewisser Stärke herausgestellt, kann sich aber immerhin der Regel einfügen, da es, wenn auch kein Derivat des Alizarins, doch wie dieses zwei *o*-ständige Hydroxyle enthält. Bei den hydroxylreichen Oxy-anthrachinonen zeigen sich jedoch Unstimmigkeiten. v. Georgievics[4]) erkennt in dem Umstand, daß Oktaoxy-anthrachinon mit seinen vier Alizaringruppierungen schwächer noch als Chinizarin färbt, ein starkes Argument gegen jede Gültig-

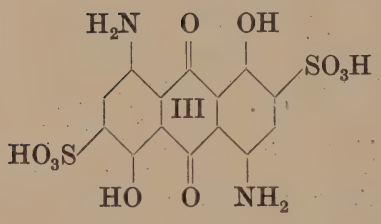
[1]) Höchst, D.R.P. 184807 (1906); Frdl. 9, 694; 188597 (1906); Frdl. 9, 695.
[2]) Höchst, D.R.P. 184808 (1906); Frdl. 9, 696; 188189 (1906); Frdl. 9, 697; 188596 (1906); Frdl. 9, 697.
[3]) Liebermann und v. Kostanecki, A. 240, 245 (1887).
[4]) v. Georgievics, M. 32, 329 (1911).

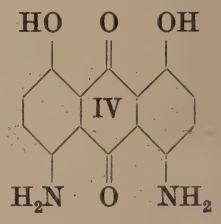
keit der Regel von Liebermann und v. Kostanecki. Man kann den Mangel an Färbevermögen aber vielleicht auch auf die zu geringe Löslichkeit zurückführen.

Sicherlich gilt die Regel nicht für Amino-oxy- und Arylamino-oxyanthrachinone[1]). Diese können auch Beizen anfärben, wenn sie nur eine Hydroxylgruppe oder mehrere Hydroxylgruppen nicht in *o*-Stellung enthalten. Als Beispiele seien folgende gegeben:




Sie färben:

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| ungebeizte Wolle | rötlichblau | rot | blau | rötlichblau |
| chromgebeizte Wolle | grünblau | violett | grünlichblau | grünblau |

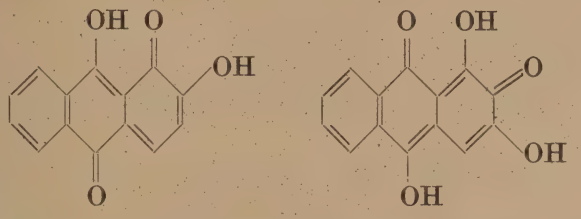
Gegen die von Möhlau und Steimmig[2]) ausgesprochene Regel: „Wenn sich in einer aromatischen Verbindung eine Hydroxylgruppe in *ortho-* oder *peri*-Stellung zum Chromophor befindet, ist dieselbe ein Beizenfarbstoff" ist einzuwenden, daß sie nicht umfassend genug ist, weil sie über die beim Anthrachinon ganz offenkundige Wirkung $\beta$-ständiger Hydroxyle nichts aussagt. Man kann der Regel auch nicht entnehmen, daß eine Häufung $\alpha$-ständiger Hydroxyle den Farbstoffcharakter bis null abschwächen kann, wie die Reihe $1 \rightarrow 1{,}5 \rightarrow 1{,}4 \rightarrow 1{,}4{,}8 \rightarrow 1{,}4{,}5{,}8$ lehrt, in der freilich auch die Löslichkeit schließlich stark abnimmt. Es erscheint unzulässig, den $\alpha$-ständigen Hydroxylen einen unbedingten Vorrang vor den $\beta$-Hydroxylen einzuräumen. Im ganzen sind die Verhältnisse zu kompliziert, als daß sie sich durch eine einfache und allgemeingültige Regel wiedergeben ließen.

Gewisse Regelmäßigkeiten herrschen in der *Wirkung einer dritten Hydroxylgruppe* auf Ton und Intensität der Färbung von Alizarin[3]). Die stärkste Änderung des Farbtons bewirkt ein Hydroxyl in 3-Stellung, die geringste in ein solches in 4-Stellung. In 5- oder 8-Stellung wirkt ein Hydroxyl stärker als in 6- oder 7-Stellung. Hydroxyle in 5- oder 8-Stellung besitzen bläuende,

[1]) Buntrock, Rev. générale des mat. color. **5**, 99; B. **34**, 2344 (1901).
[2]) Möhlau und Steimmig, Z. F. T. **3**, 366 (1904).
[3]) v. Georgievics, Z. F. T. **4**, 185 (1905); auch **1**, 623 (1902).

in 6- oder 7-Stellung eine deutlich gilbende Wirkung, die sich auch im 1,2,5,6- und im 1,2,7,8-Tetraoxy-anthrachinon offenbart.

Den prinzipiellen färberischen *Unterschied zwischen Alizarin und Anthragallol* bringt v. Georgievics[1]) auf Grund der Chinontheorie (vgl. S. 341) zum Ausdruck, indem er ersterem *o*-chinoide, letzterem *p*-chinoide Struktur zuschreibt:




Man kann vielleicht die Oxy-anthrachinone in zwei Gruppen einteilen, in deren einer die Tendenz zur Bildung *o*-chinoider Gruppierungen vorherrscht, während die andere zur Bildung *p*-chinoider Gruppierungen neigt. Die Bildung von Oxy-naphthochinon-vinyl-glyoxylsäure aus Alizarin läßt sich übrigens nur mit *p*-chinoider Struktur des letzteren in Einklang bringen.

Die *Verdoppelung einer gewissen Gruppierung*[2]) bewirkt meist keine wesentliche Änderung im Ton der Färbung, wirkt aber auf die Intensität gewöhnlicher Ausfärbungen (ohne Pyridin) eher schwächend als verstärkend. Besonders fällt die Abschwächung auf beim Übergang von Chinizarin (1,4) zu 1,4,5,8-Tetraoxy-anthrachinon, von Anthragallol (1,2,3) zu Rufigallussäure (1,2,3,5,6,7) und von Alizarin (1,2) zu 1,2,3,4-Tetraoxy-anthrachinon auf. Vielleicht ist nur die geringe Löslichkeit Ursache der schwachen Färbekraft mancher Polyoxy-anthrachinone. Aus pyridinhaltigem Wasser färben sie tatsächlich viel kräftiger.

Manche Oxy-anthrachinone, die gewöhnliche Beizen (Al, Cr, Fe, Sn) kaum anfärben, geben mit Scheurerschen Beizen (Oxyden seltener Metalle) lebhaft gefärbte Lacke. So gibt das fast gar nicht färbende 1,4,5,8-Tetraoxy-anthrachinon einen tiefblauen Berylliumlack[3]).

Gewisse Gruppen, wie Halogen-, Nitro-, Amino- und Sulfogruppen können das Färbevermögen stark erhöhen und die erzielten Farbtöne veredeln. So wird aus der nicht sehr stark färbenden Rufigallussäure beim Halogenieren ein kräftiger Farbstoff, und Alizarinsulfosäuren, z. B. Alizarin S, sind dem Alizarin als Beizenfarbstoff in mehrfacher Hinsicht überlegen. Chrysazin (1,8) färbt kaum, aber 4,5-Dinitro-chrysazin färbt chromierte Wolle kräftig blau; eine ähnliche Veränderung bewirken zwei Aminogruppen in 4,8-Stellung beim Anthrarufin (1,5).

Was nur die Zurückführung der Einzelerfahrungen über Beizfärbevermögen bzw. Lackbildung bei den Oxy-anthrachinonen auf eine allgemeine theoretische Grundlage betrifft, so steht eine vollkommen befriedigende Theorie noch aus. Als sichergestellt kann wohl gelten, daß in den Lacken *Komplexsalze* vorliegen[4]). Besonderes Augenmerk ist auf die Doppel-

[1]) v. Georgievics, M. 32, 329 (1911).
[2]) v. Georgievics, M. 32, 329 (1911).
[3]) v. Georgievics-Grandmougin, Lehrb. d. Farbenchemie (4. Aufl.), S. 257.
[4]) Tschugaeff, J. pr. [2] 75, 88 (1907). — Werner, B. 41, 1062 (1908). — Pfeiffer, B. 44, 2653 (1911).

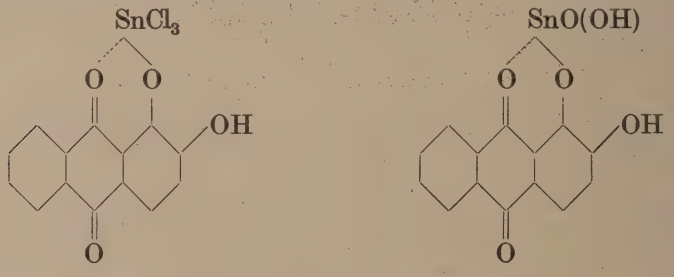
beizen zu richten, die meist aus dem Oxyd eines dreiwertigen Metalles (Sesquioxyd) und dem eines zweiwertigen (Protoxyd) bestehen, die einander so ergänzen und bedingen, daß mit einem allein keine oder nur schlechte Färbungen erzielt werden.

Man hat seit langem Analysen von gebeizten und gefärbten Zeugen ausgeführt, ist aber dabei zu keinen übereinstimmenden Ergebnissen gelangt[1]). Liebermann und Michaelis[2]) halten etwaige Übereinstimmungen für bloßen Zufall. Biltz[3]) leitet zwar für Ferrializarat eine chemische Formel ab, stellt aber in anderen Fällen die Existenz bloßer *Adsorptionsverbindungen* fest. Nach ihm kommt dem kolloiden Zustand von Beize und Farbstoff eine erhebliche Rolle zu.

Außerhalb der Faser haben zuerst Liechti und Suida[4]) Lacke dargestellt und analysiert. Möhlau[5]) erhielt komplexe Alizarinlacke, indem er zunächst die Salze vom Typus: $Me^{III}(C_{14}H_7O_4)_3$ ausfällte, mit Ammoniak in Lösung brachte und schließlich mit Calciumacetatlösung fällte. Es ergab sich für den Al-Ca-Lack des Alizarins die Formel: $Al_2Ca_3(C_{14}H_6O_4)_6$.

Pfeiffer[6]) verteilt die Rollen an die $\alpha$- und $\beta$-ständigen Hydroxylgruppen so, daß erstere für die Komplexsalzbildung maßgebend sind, letztere, weil sie stärker sauer sind als $\alpha$-Hydroxyle, für die Bildung der normalen Salze. Die $\beta$-Hydroxyle sollen demnach die Existenz gemischter Lacke bedingen. So gibt nur 2-Oxy-anthrachinon, nicht aber 1-Oxy-anthrachinon ein Pyridinsalz, während gegen Zinntetrachlorid, mit dem Innerkomplexverbindungen entstehen, umgekehrt gerade 2-Oxy-anthrachinon indifferent ist.

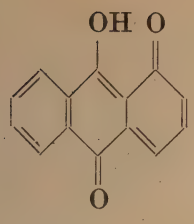
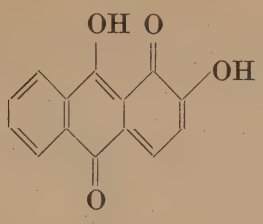
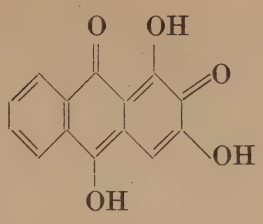
Aus Alizarin erhielt Pfeiffer[7]) die Zinnverbindungen:



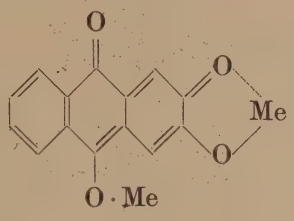

Komplex ist wohl auch die Wismutverbindung des Alizarins[8]).

Es erhebt sich nunmehr aber die Frage nach der Struktur der Hystazarinlacke, eine Frage, die eng mit der Frage nach der *Struktur der Oxyanthrachinone in ihren Salzen* zusammenhängt. Besonders die Ergebnisse des oxydativen Abbaues von Oxy-anthrachinonen in alkalischer Lösung sind gut vereinbar mit einer *chinoiden Struktur* ihrer Salze[9]), z. B.:

[1]) Rosenstiehl, Bl. Mulh. **1875**, 56. — Kopp, B. **8**, 980 (1875). — Saget, Mon. **1883**, 1086. [2]) Liebermann u. Michaelis, B. **27**, 3016 (1894); **28**, 2264 (1895).
[3]) Biltz, B. **38**, 4143 (1905).
[4]) Liechti und Suida, Mitt. d. technol. Gew.-Mus. Wien [2] **1**, 26 (1885); [3] **1**, 5 (1886). [5]) Möhlau, B. **46**, 443 (1913). — Weinland u. Binder, B. **47**, 977 (1914).
[6]) Pfeiffer, A. **398**, 151 (1913). [7]) Pfeiffer, A. **398**, 137 (1913).
[8]) Maschmann, Arch. der Pharmacie **263**, 721 (1925).
[9]) A. G. Perkin, Soc. **75**, 433 (1899); **83**, 142 (1903); J. Soc. Ch. J. **22**, 605 (1903). — v. Georgievics, Z. F. T. **1**, 624 (1902); M. **32**, 329 (1911); Lehrbuch der Farbenchemie, S. 18 (1913). — Dimroth, A. **411**, 340 (1916).

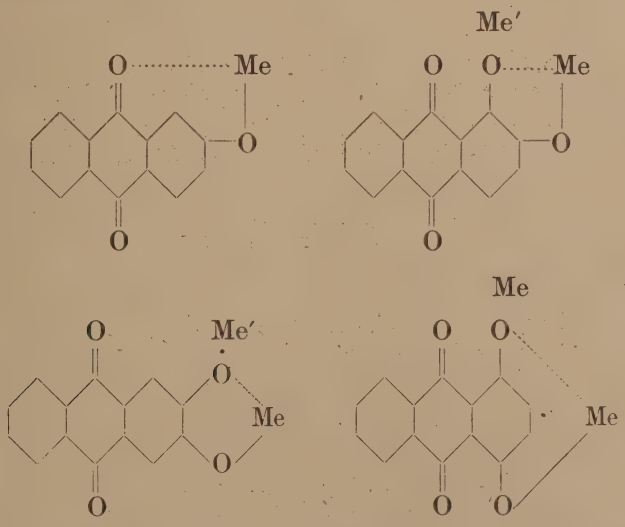




Die nächstliegende Anschauung, die vom Bau des Hystazarinlacks gebildet werden kann, ist danach die folgende:



Da aber Hystazarin mit Zinntetrachlorid kein Innerkomplexsalz gibt, ist anzunehmen, daß erst bei der Bildung wahrer Salze die Umlagerung zur chinoiden Form eintritt. Die Indifferenz des Hystazarins gegen das Dimrothsche Reagens (Boressiganhydrid) auf Hydroxyle in *o*-Stellung zu Carbonylgruppen zeigt gleichfalls, daß freies Hystazarin keine *o*-chinoide Struktur besitzt oder annehmen kann[1]).

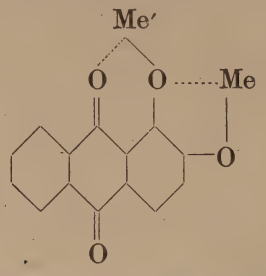
Nach Scholl[2]) kommt man nun aber auch mit einfacheren Vorstellungen aus. Beim 2-Oxy-anthrachinon, das zu einem gewissen Grad auch Beizen anfärbt, muß ja doch ein Ringcarbonyl des Mittelkernes an der Bildung des Komplexringes beteiligt sein, und es erscheinen folgende Strukturen als möglich und jedenfalls sehr einfach:



[1]) Dimroth, A. **446**, 101 (1926).

[2]) Scholl und Zincke, B. **51**, 1419 (1918). — Vgl. dagegen Dimroth und Faust. B. **54**, 3023, Anm. 3 (1921).

Auch mit einer Kombination kann gerechnet werden:




Sie würde eine Erklärung für den starken Wechsel der Farbe beim Übergang einwertiger in höherwertige Salze bieten.

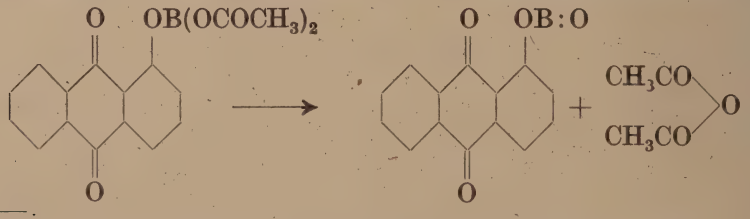
### d) Ester und Äther der Oxy-anthrachinone.

*Acetate.* Allgemein werden α-ständige Hydroxyle im Anthrachinon viel träger acetyliert als β-ständige. Es handelt sich freilich nur um Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit, aber um sehr bedeutende. Eine bequeme Methode zur Darstellung β-acetylierter Oxy-anthrachinone hat Dimroth[1]) angegeben: man läßt auf eine Lösung des Oxykörpers in Pyridin die für die Anzahl β-ständiger Hydroxyle berechnete Menge Acetanhydrid in der Kälte einwirken. So gibt Alizarinbordeaux (1,2,5,8) ganz glatt ein Monoacetat, Oxyanthrapurpurin (1,2,4,7) ein Diacetat. Als Grund für die Erschwerung der Acetylierung α-ständiger Hydroxyle kommt wohl weniger eine sterische Hinderung als eine chemische Beeinflussung durch die Carbonyle in Frage. In Übereinstimmung mit letzterer Anschauung steht die Tatsache, daß Chrysazin (1,8), bei dem nur ein Hydroxyl festgelegt sein kann, rascher acetyliert wird als Anthrarufin (1,5).

Die Acetate können mit Vorteil zur Charakterisierung, Trennung[2]) und Reinigung[3]) der Oxy-anthrachinone benutzt werden.

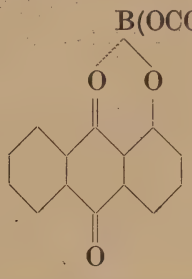
*Benzoate.* Die Benzoesäureester können, besonders bei β-Oxy-anthrachinonen wie Anthraflavinsäure, Flavopurpurin und Anthrapurpurin außer durch Benzoylchlorid auch durch Erhitzen mit überschüssiger Benzoesäure dargestellt werden[4]).

*Borsäureester.* Man stellt sie nach Dimroth[5]) her, indem man die Oxyanthrachinone in einer Auflösung von Boressigsäureanhydrid[6]) in überschüssigem Acetanhydrid löst und die entstehenden Boressigsäureester durch Erwärmen im Vakuum in Acetanhydrid und in die Metaborsäureester spaltet:

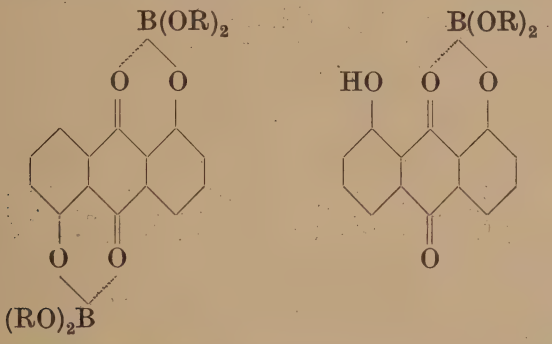



[1]) Dimroth, Friedemann und Kämmerer, B. **53**, 481 (1920).
[2]) Z. B.: Bayer, D.R.P. 66153 (1891); Frdl. **3**, 215. — Noah, B. **19**, 752, Anm. (1886). [3]) Z. B.: R. Meyer und O. Fischer, B. **46**, 85 (1913).
[4]) Wed., D.R.P. 297261 (1915); Frdl. **13**, 393.
[5]) Dimroth und Faust, B. **54**, 3020 (1921).
[6]) Pictet und Geleznoff, B. **46**, 2219 (1913).

Es werden so nur $\alpha$-ständige Hydroxyle verestert, während die $\beta$-ständigen völlig unversehrt bleiben. Versucht man letztere durch Erwärmen zu verestern, so tritt einfach Acetylierung ein. Dimroth sieht in Nebenvalenzbindungen die besondere Ursache, die eine ausschließliche Veresterung in $\alpha$-Stellung herbeiführt:




In Übereinstimmung damit gibt zwar Anthrarufin (1,5) ein Biderivat, Chrysazin (1,8) dagegen nur ein Monoderivat, da ein Carbonylsauerstoffatom nur eine Nebenvalenz zur Verfügung hat:




Auch in anderer Hinsicht zeigten sich die beiden Hydroxyle des Chrysazins verschieden reaktiv[1]).

Beim 1,4,5-Trioxy-anthrachinon ließ sich nachweisen, daß die 1- und 5-Stellung von den Borsäureresten besetzt werden. Weiterhin fügt sich auch das Verhalten des Hystazarins und des Anthragallols dieser Anschauung ein. Ersteres gibt gar keinen Borsäureester, sondern nur das Diacetat, letzteres liefert unter Acetylierung der beiden $\beta$-ständigen Hydroxylgruppen einen Monoborsäureester[2]).

In schwefelsaurer Lösung entstehen die Borsäureester auch direkt durch Hinzufügen vor Borsäure zu den Lösungen der Oxy-anthrachinone in konz. Schwefelsäure. Diese Reaktion ist eine der wichtigsten in der Chemie der Oxy-anthrachinone, weil dabei charakteristische Farbenumschläge und Fluoreszenzerscheinungen auftreten und Lösungen mit oft prachtvoll scharfen Absorptionsspektren entstehen.

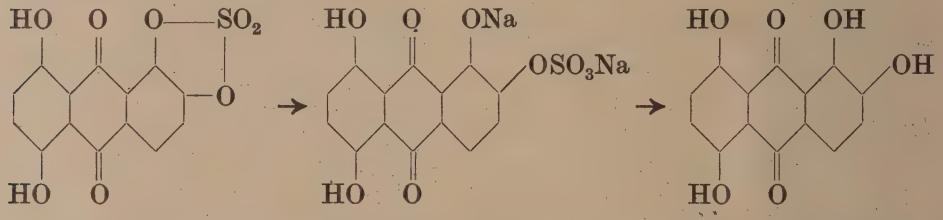
In Lösung fluoreszieren fast alle Borsäureester sehr intensiv, meist rotbraun. Besonders die Lösungen der Diborsäureester sind durch ein scharfes und charakteristisches Absorptionsspektrum ausgezeichnet. Die Lösungen der Monoborsäureester in Schwefelsäure sind rot bis braunrot, diejenigen der Diborsäureester blau bis grünblau. Die Ester sind leicht verseifbar.

[1]) Oesterle und Haugseth, Arch. d. Pharmacie **253**, 335 (1915).
[2]) Dimroth, A. **446**, 99 (1926).

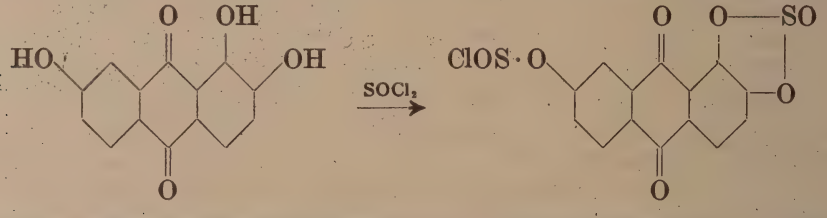
In der Technik spielen die Borsäureester der Oxy-anthrachinone eine wichtige Rolle. Die Borsäure dient als *Schutzmittel* bei Oxydationen; sie verlangsamt die Reaktion und gestattet, Zwischenprodukte zu fassen, die ohne ihre Gegenwart rasch weiter oxydiert werden (vgl. S. 322). Sie dient ferner als *Kondensationsmittel* bei der Synthese von Oxy-anthrachinonen (vgl. S. 243, 244), sie wirkt *reaktionserleichternd* bei Austauschreaktionen (vgl. S. 428), und schließlich wirkt sie *orientierend* bei der Nitrierung und Sulfierung von Oxy-anthrachinonen (vgl. S. 392, 399).

*Arsensäureester* werden gelegentlich erwähnt, sie wirken ähnlich verlangsamend auf Oxydationen und dirigierend bei Substitutionen[1]).

*Schwefelsäureester* entstehen bei allen Hydroxylierungen von Oxy-anthrachinonen, die mit rauchender Schwefelsäure bei niederer oder mit konzentrierter Säure bei höherer Temperatur ausgeführt werden, und bei der Sulfierung von Oxy-anthrachinonen, wobei ihr Auftreten überhaupt zum ersten Male beobachtet wurde. Man verseift sie durch Erhitzen mit Säuren oder Lösen in Laugen und Fällen mit heißen Säuren. Im letzteren Falle entstehen wohl erst die Alkalisalze saurer Ester, die in saurer Lösung in der Hitze unbeständig sind[2]), z. B.:




*Schwefligsäureester* entstehen aus Alizarin, Hystazarin, Anthragallol und Anthrapurpurin, also lauter Oxy-anthrachinonen mit zwei benachbarten Hydroxylgruppen beim Kochen mit Thionylchlorid[3]). 1- und 2-Oxy-anthrachinon sowie Chrysazin reagieren nicht mit Thionylchlorid, im Anthrapurpurin wird jedoch auch die alleinstehende Hydroxylgruppe in 7-Stellung angegriffen:




Ganz anders reagiert Chinizarin[4]) mit Thionylchlorid (vgl. S. 531).

Die Thionylverbindungen werden durch Feuchtigkeit ziemlich rasch hydrolysiert. Mit siedendem Eisessig geben sie entweder $\beta$-Monoacetylderivate

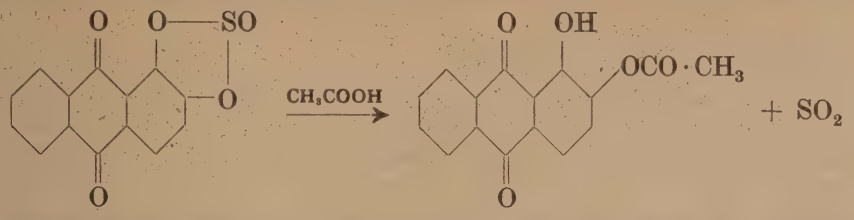
[1]) Bayer, D.R.P. 74598 (1893); Frdl. 3, 264.

[2]) Bayer, D.R.P. 50952 (1890); Frdl. 3, 269. — R. E. Schmidt, J. pr. [2] 43, 237 (1891). — Gattermann, J. pr. [2] 43, 246 (1891). — So geht anscheinend Anthraflavinsäure (in Abwesenheit von Borsäure) beim Erwärmen mit etwa 20 % Oleum nicht in Lösung, da hier eigentümliche wasserunlösliche Schwefelsäureester der gebildeten Anthraflavindisulfosäure vorliegen. Erst beim Erwärmen in alkalischer Lösung werden sie gespalten und liefern leicht wasserlösliche Produkte. — Privatmitteilung von M. Iljinsky.

[3]) Green, Soc. 125, 1450 (1924); 1926, 2198.

[4]) Green, Soc. 1926, 1428; 1927, 2341.

(wie die Verbindungen aus Alizarin, Anthrapurpurin, zum Teil auch Anthragallol):

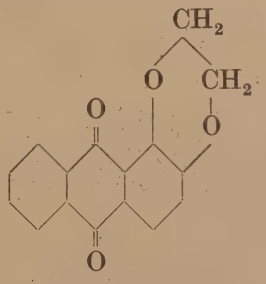



oder die freien Oxy-anthrachinone (wie im Falle des Hystazarins und Anthragallols).

*Alkyläther.* Die $\beta$-Äther entstehen viel leichter als die $\alpha$-Äther, sind aber viel schwerer als diese zu entalkylieren. Bei Zeiselbestimmungen empfiehlt es sich deshalb, stärkere Jodwasserstoffsäure während längerer Zeit einwirken zu lassen. Gegen kochendes alkoholisches Alkali ist z. B. Anthraflavinsäure-dialkyläther vollkommen beständig, und erst gegen 200° tritt glatte Verseifung ein.

Wie schwer sich Alkyle nach $\alpha$-Stellungen wenden, geht aus dem Verhalten des 2-Acetyl-alizarins hervor, das selbst mit Diazomethan unter Wanderung des Acyls 1-Acetyl-alizarin-2-methyläther liefert[1]).

Wie bei den Acetaten ist aber auch hier der Unterschied nur ein gradueller und oft wird auch von überraschend leichter Alkylierung von $\alpha$-Oxyanthrachinonen berichtet[2]). Für die Alkylierung in $\beta$-Stellung kommt man mit der üblichen Methode: Erhitzen der wäßrig- oder alkoholisch-alkalischen Lösung mit Dialkylsulfaten oder Alkyljodiden aus[3]). $\alpha$-Alkoxykörper entstehen aber in guter Ausbeute nur, wenn man die trockenen Kalisalze mit Dialkylsulfat, alkylschwefelsaurem Kali, Alkyljodid oder Arylsulfosäure-alkylestern auf ca. 140—200° erhitzt[4]). In kleiner Menge bildet sich aber z. B. Alizarindimethyläther[5]) auch bei der gewöhnlichen Darstellung des $\beta$-Methyläthers, und es soll angeblich auch möglich sein, einen cyclischen Äthylenäther des Alizarins[6]) durch Erhitzen von Dialkalisalzen des Alizarins mit Äthylenbromid in Gegenwart von Katalysatoren zu erhalten:




[1]) Eder und Hauser, Helv. **8**, 140 (1925).

[2]) Kubota und A. G. Perkin, Soc. **127**, 1889 (1925).

[3]) Liebermann und Jellinek, B. **21**, 1164 (1888). — Graebe und Aders, A. **318**, 368 (1901). — Graebe, A. **349**, 201 (1906). — Höchst, D.R.P. 139424 (1902); Frdl. **7**, 172; 158277 (1904); Frdl. **8**, 263.

[4]) Liebermann und Jellinek, B. **21**, 1164 (1888). — O. Fischer und Groß, J. pr. [2] **84**, 377 (1911). — O. Fischer und Ziegler, J. pr. [2] **86**, 297 (1912). — Höchst, D.R.P. 242379 (1910); 243649 (1910); Frdl. **10**, 591, 592.

[5]) Graebe und Thode, A. **349**, 207 (1906).

[6]) Höchst, D.R.P. 280975 (1913); Frdl. **12**, 433.

Viel leichter als die Anthrachinone sind die Anthrone zu alkylieren, auch in $\alpha$-Stellung, so daß man meistens bequeme Peralkylierung erzielen kann, wenn man erst zu den Anthronen reduziert, diese alkyliert und dann wieder oxydiert[1]).

Methyläther gehen auch direkt aus einigen Austauschreaktionen hervor. So erhält man sie aus Sulfosäuren[2]), Nitro-[3]) und Halogen-anthrachinonen[4]) durch Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge bzw. Kaliummethylat. Wegen der hervorragenden Reinheit und guten Ausbeuten soll das letztere Verfahren auch dann wirtschaftlich sein, wenn die Halogen-anthrachinone erst aus den Sulfosäuren gemacht werden.

Das Vorkommen besonders der Methyläther in Pflanzen ist an anderer Stelle (S. 358, 360, 362) erwähnt.

Peralkylierte Oxy-anthrachinone färben nicht, da aber Alkylierung einer Hydroxylgruppe in bezug auf das Färbevermögen fast wie völlige Eliminierung der Gruppe wirkt, genügt es bei Polyoxy-anthrachinonen auch schon, nur einige geeignete Hydroxyle zu alkylieren, um das Färbevermögen zu vernichten[5]).

So färbt auch Anthragallol-3-methyläther auf Beizen nicht mehr in den Tönen des Anthragallols, sondern mehr in denen des Alizarins.

$\alpha$-Methyläther bilden mit Bromwasserstoff und Perchlorsäure mehr oder minder leicht *Oxoniumsalze*[6]). Einigermaßen haltbar sind die Oxoniumsalze aus 1,6- und 1,8-Dimethoxy-anthrachinon und aus den Äthern der Chrysophansäure und des Emodins.

*Glykoside des* Alizarins, Chrysazins, Purpurins sowie der Chrysophansäure und des Emodins (vgl. S. 375) hat Takahashi[7]) mittels Acetobromglykose dargestellt. Die primär entstehenden Tetraacetyl-glykoside wurden mit 2 n-Kalilauge bei Zimmertemperatur verseift. Man kann annehmen, daß bei $\alpha,\beta$-Dioxy-anthrachinonen der Glykoserest am $\beta$-ständigen Hydroxyl haftet, weil die $\beta$-Äthyläther dieser Verbindungen mit Acetobrom-glykose nicht reagieren.

Bei der Verseifung des Alizarin-mono-(tetraacetyl-glykosids) mit Ammoniak soll eine Ammoniakverbindung des Diglykosids entstehen, die beim Behandeln mit Salzsäure ein mit Rubierythrinsäure isomeres Alizarin-diglykosid liefert[8]). Rubierythrinsäure sprechen Glaser und Kahler deshalb als Maltosid an.

Oxy-anthrachinon-glykoside, wie sie in verschiedenen Drogen natürlich (s. S. 373—378) vorkommen, sollen bei geeigneter Alkalinität der Lösung komplexe Silberverbindungen geben und letztere sogar in fester, wasserlöslicher Form zu gewinnen sein[9]).

---

[1]) Graebe, B. **38**, 152 (1905); A. **349**, 201 (1906).

[2]) R. E. Schmidt, B. **37**, 70 (1904). — Bayer, D.R.P. 156762 (1903); Frdl. **8**, 240; 166748 (1904); Frdl. **8**, 241.

[3]) Höchst, D.R.P. 75054 (1893); Frdl. **3**, 268; 77818 (1893); Frdl. **4**, 304; 145188 (1902); Frdl. **7**, 189; 158278 (1905); Frdl. **8**, 265; 167699 (1904); Frdl. **8**, 266. — Eckert und Endler, J. pr. [2] **102**, 332 (1921). [4]) Bayer, D.R.P. 229316 (1909); Frdl. **10**, 592.

[5]) Liebermann und Jellinek, B. **21**, 1164 (1888).

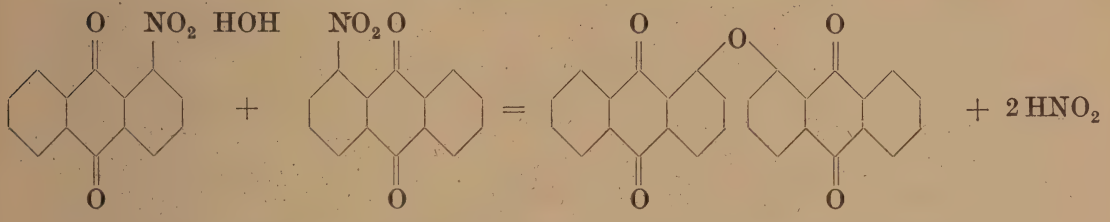
[6]) O. Fischer und Groß, J. pr. [2] **84**, 377 (1911). — O. Fischer und Ziegler, J. pr. [2] **86**, 297 (1912). [7]) Takahashi, Journ. Pharm. Soc. Japan **1925**, No. 525, 4.

[8]) Glaser und Kahler, B. **60**, 1349 (1927).

[9]) Chem. Fabrik Norgine, D.R.P. 436447 (1924).

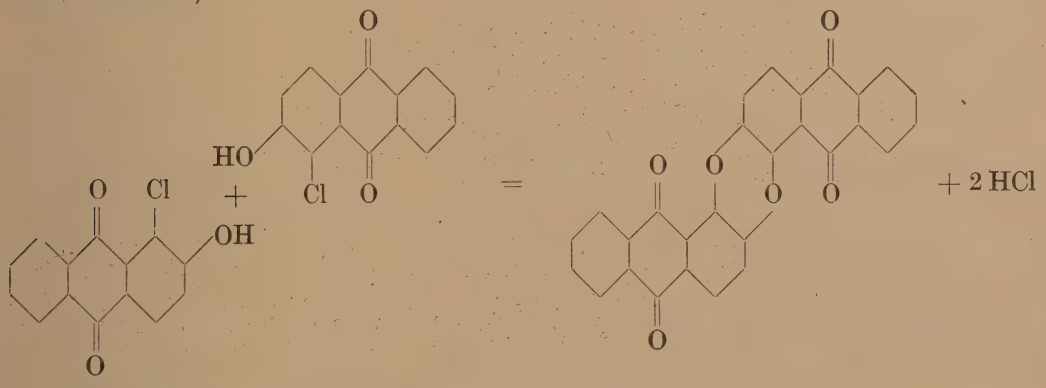
*Aryläther, Dianthrachinonyloxyde.* Aryläther bilden sich in glatter Reaktion aus negativ substituierten Anthrachinonen, also Sulfosäuren, Nitro- und Halogenderivaten durch Erhitzen mit Alkaliphenolaten oder wäßrigen alkalischen Lösungen von Phenolen[1]). Beim Sulfieren[2]) und Nitrieren[3]) dieser Äther wird erst der Arylrest, dann der Anthrachinonkern angegriffen. Die Nitrogruppen treten in *p*-Stellung zu den Aryloxygruppen und zwar viel glatter als bei freien Oxy-anthrachinonen.

1,1'-Dianthrachinonyloxyde[4]) werden beim Erhitzen von α-Nitro-anthrachinonen mit Wasser und Alkalicarbonaten erhalten:




1,2'-Dianthrachinonyloxyd[5]) entsteht unter Salzsäureabspaltung aus 1-Chlor-anthrachinon und 2-Oxy-anthrachinon, wenn man diese beiden in Nitrobenzol mit Natriumacetat und Kupferpulver erhitzt. Analog kann aus 2-Chlor- und 2-Oxy-anthrachinon 2,2'-Dianthrachinonyl-oxyd dargestellt werden, das neben anderen Produkten übrigens auch bei der trockenen Destillation des anthrachinon-2-sulfosauren Natriums auftritt[6]).

Geht man von 1-Halogen-2-oxy-anthrachinon aus, so werden *cyclische Äther* erhalten[7]):




Es sind gelbe Küpenfarbstoffe (vgl. S. 698).

Ähnliche Dianthrachinonylen-dioxyde sind aus *o*-Nitro-oxy-anthrachinonen mit alkalischen Kondensationsmitteln bei höherer Temperatur dargestellt worden, so z. B. aus 3-Nitro-alizarin folgende Verbindung[8]):

---

[1]) Bayer, D.R.P. 158531 (1903); Frdl. 8, 241; 263423 (1911); Frdl. 11, 570. — Laube, B. 39, 2245 (1906). — Frey, B. 45, 1359 (1912). — Ullmann und Eiser, B. 49, 2162, 2168 (1916). [2]) Bayer, D.R.P. 164129 (1904); Frdl. 8, 248.

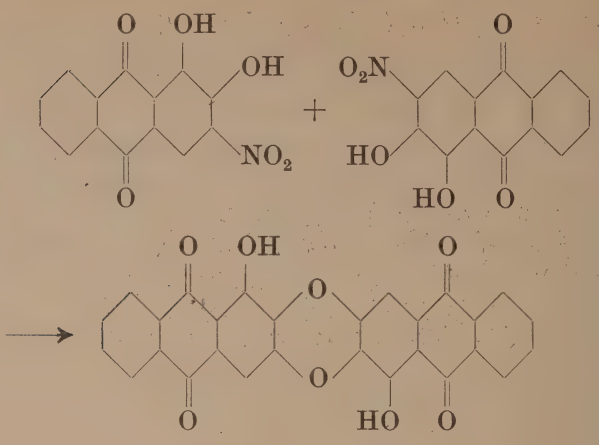
[3]) Bayer, D.R.P. 170728 (1904); Frdl. 8, 250.

[4]) Agfa, D.R.P. 283482 (1914); Frdl. 12, 430.

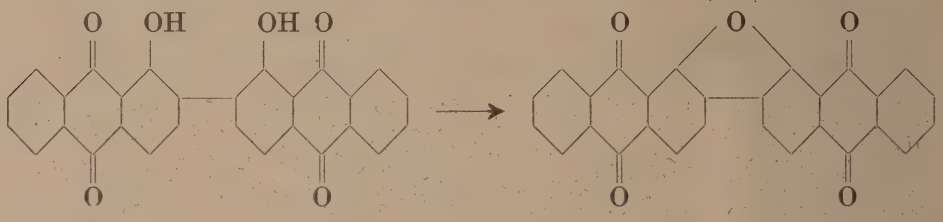
[5]) Höchst, D.R.P. 216268 (1908); Frdl. 9, 775.

[6]) A. G. Perkin und Sewell, Soc. 123, 3032 (1923).

[7]) Wed. D.R.P. 257832 (1912); 265647 (1912); 269215 (1912); 263621 (1911); Frdl. 11, 660—663. [8]) Höchst, D.R.P. 293660 (1914); Frdl. 13, 441.



Andere cyclische Äther[1]) entstehen durch Erhitzen von *o,o'*-Dioxy-dianthrachinonylen für sich oder mit Kondensationsmitteln wie Zinkchlorid:



### e) Besonderes.

*Monooxy-anthrachinone.*

**1-Oxy-anthrachinon, Erythrooxyanthrachinon**[2]) bildet sich nach fast allen Methoden, die für die Darstellung der Oxy-anthrachinone bekannt sind. Synthetisch entsteht es neben 2-Oxy-anthrachinon sowohl aus *m*-Oxy-benzoesäure und Benzoesäure wie durch direkte und indirekte Phthalsäuresynthese. Aus Anthrachinon-1-sulfosäure wird es durch Erhitzen mit wäßrigen Alkalien, Erdalkalien oder Alkalicarbonaten erhalten, aus 1-Brom-anthrachinon durch Kalischmelze, aus 1-Nitro-anthrachinon durch Kalk-Druckschmelze. Unter Elimination anderer Gruppen wurde es gewonnen aus Chinizarin durch Reduktion, aus 1-Oxy-anthrachinon-4-carbonsäure durch Erhitzen und aus 1-Oxy-4-amino-, sowie 1-Oxy-8-amino-anthrachinon durch Diazotieren in alkoholischer Lösung. *Technisch* stellt man es aus Anthrachinon-1-sulfosäure durch Kalkdruckschmelze dar; weniger gut aus 1-Nitro-anthrachinon durch Reduktion, Diazotieren und Verkochen.

---

[1]) Scholl, D.R.P. 274783 (1913); Frdl. **12**, 435.

[2]) Baeyer und Caro, B. **7**, 969 (1874). — Liebermann und Giesel, B. **10**, 611 (1877); A. **212**, 20 (1882). — v. Perger, J. pr. [2] **18**, 147 (1878). — v. Pechmann, B. **12**, 2127 (1879). — Roemer, B. **15**, 1793 (1882). — Birukow, B. **20**, 2438 (1887). — Liebermann und v. Kostanecki, A. **240**, 262 (1887). — Schrobsdorff, B. **36**, 2936 (1903). — Ullmann und Conzetti, B. **53**, 828 (1920). — Höchst, D.R.P. 97688 (1897); Frdl. **5**, 273. — Ciba, D.R.P. 148110 (1903); Frdl. **7**, 192. — Bayer, D.R.P. 145238 (1902); Frdl. **7**, 188; 158891 (1903); Frdl. **8**, 253; 161954 (1904); Frdl. **8**, 252; 163517 (1904); Frdl. **8**, 251; 172642 (1903); Frdl. **8**, 238; 197649 (1904); Frdl. **9**, 679.

Es bildet einen roten, unlöslichen Bariumlack, der von Kohlensäure zerlegt wird (Unterschied und Trennung von 2-Oxy-anthrachinon). Chromierte Wolle färbt es schwach rot, auch chromierte Baumwolle wird angefärbt. Auf Kupferbeize färbt es verhältnismäßig kräftig rot. Es dient als *Ausgangsmaterial* für viele Anthrachinonderivate.

**2-Oxy-anthrachinon**[1]) kommt in der Wurzel von Oldenlandia umbellata vor. Es kann nach allen für Oxy-anthrachinone überhaupt in Frage kommenden Methoden erhalten werden, nämlich, neben 1-Oxy-anthrachinon nach den drei synthetischen Verfahren, ferner aus Anthrachinon-2-sulfosäure, 2-Brom-anthrachinon, 2-Nitro-anthrachinon, 2-Amino-anthrachinon, aus Alizarin durch Reduktion, aus 1-Amino-2-oxy-anthrachinon durch Elimination der Aminogruppe, aus 2-Acetoxy-anthracen durch Oxydation und Verseifung, aus Alizarin durch Reduktion und schließlich auch (im Gegensatz zu Erythrooxyanthrachinon) durch direkte Oxydation von Anthrachinon mit Ammoniumpersulfat in konzentrierter Schwefelsäure. *Technisch* wird es aus Anthrachinon-2-sulfosäure durch Erdalkalischmelze gewonnen. Es ist ein wichtiges *Ausgangsmaterial*.

### *Dioxy-anthrachinone.*

Sämtliche zehn theoretisch möglichen Verbindungen sind bekannt.

**Alizarin**[2]). Über seine Geschichte vgl. auch S. 1 u. 2. Alizarin findet sich in der Wurzel von Rubia tinctorum L. (Krapp, Färberröte, Garance,

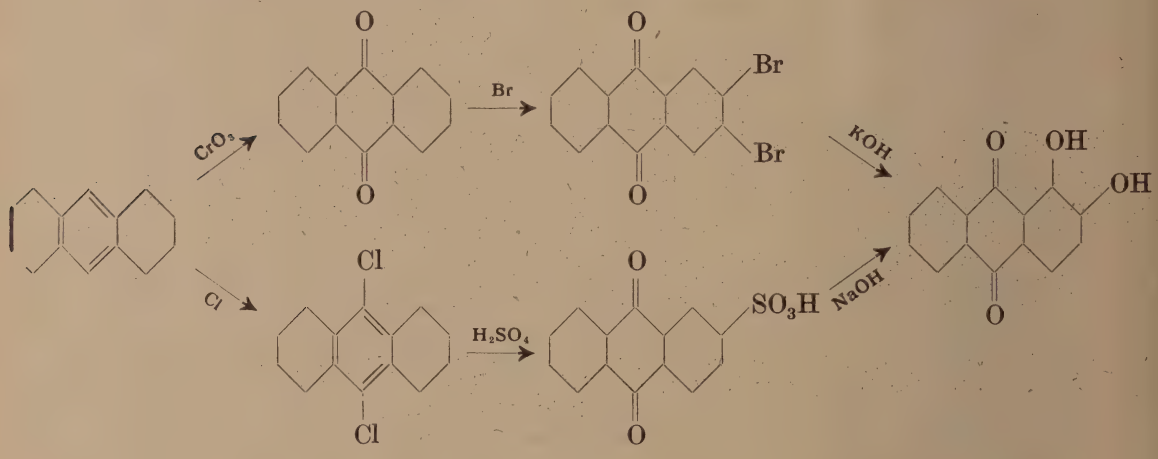
[1]) Graebe und Liebermann, A. **160**, 141 (1871). — Liebermann, B. **5**, 868 (1872). — Baeyer und Caro, B. **7**, 969 (1874). — Liebermann und O. Fischer, B. **8**, 975 (1875). — Liebermann, A. **183** 208 (1876). — v. Perger, B. **12**, 1569 (1879). — Simon, B. **14**, 464 (1881). — Liebermann und Simon, A. **212**, 25, 52 (1882). — Liebermann und v. Kostanecki, A. **240**, 262 (1887). — Perkin und Hummel, Soc. **63**, 1177 (1893). — Wacker, J. pr. [2] **54**, 89 (1896). — Kaufler, B. **37**, 65 (1904). — Höchst, D.R.P. 106505 (1898); Frdl. **5**, 275. — Ciba, D.R.P. 148110 (1903); Frdl. **7**, 192.

[2]) Colin und Robiquet, A. ch. [2] **34**, 225 (1827). — Schiel, A. **60**, 74 (1846). — Schunck, A. **66**, 174 (1848); **81**, 336 (1852). — Wolff und Strecker, A. **75**, 1 (1850). — Rochleder, A. **80**, 321 (1851); B. **3**, 295 (1870). — Kopp, J. **1861**, 938; **1878**, 1189. — Graebe und Liebermann, B. **1**, 49 (1868); **2**, 14, 332 (1869); **3**, 359, 636 (1870); A. Spl. **7**, 296 (1870); **160**, 133 (1871). — Strecker, Z. Ch. **4**, 263 (1868). — W. H. Perkin, Soc. **23**, 133 (1870); **37**, 554 (1880); A. **158**, 315 (1871). — Wartha, B. **3**, 548 (1870). — Auerbach, B. **4**, 979 (1871). — Boettger und Petersen, A. **160**, 159 (1871); **166**, 147 (1873). — Höchst, J. **1873**, 1122. — Kundt, B. **6**, 511 (1873). — Baeyer und Caro, B. **7**, 968 (1874); **8**, 152 (1875). — Baeyer, B. **9**, 1232 (1876). — Liebermann und Troschke, B. **8**, 379 (1875). — Widman, B. **9**, 856 (1876). — Seuberlich, B. **10**, 41 (1877). — v. Lepel, B. **11**, 1150 (1878). — Vogel, B. **11**, 1368 (1878). — Schunck und Roemer, B. **13**, 41 (1880). — Haushofer, J. **1882**, 366. — Liebermann und v. Kostanecki, B. **18**, 2145 (1885); A. **240**, 245 (1887). — Liechti und Suida, J. **1886**, 2206. — Berthelot, A. ch. [6] **7**, 208 (1886). — Kircher, A. **238**, 348 (1887). — Liebermann und Bergami, B. **20**, 2241 (1887). — Bergami, B. **20**, 2247 (1887). — v. Recklinghausen, B. **26**, 1515 (1893). — A. G. Perkin und Hummel, Soc. **63**, 1160 (1893). — Lagodzinski, B. **28**, 1428 (1895); **36**, 4020 (1903); A. **342**, 88 (1905). — Wacker, J. pr. [2] **54**, 88 (1896). — A. G. Perkin, Soc. **75**, 434 (1899). — Valeur, A. ch. [7] **21**, 566 (1900). — Liebermann und Hohenemser, B. **35**, 1778 (1902). — Scholl und Berblinger, B. **36**, 3427 (1903). — Decker und Laube, B. **39**, 114 (1906). — Phillips, Am. Soc. **49**, 473 (1927). — Caro, Graebe und Liebermann, E. P. 1936 (1869). — W. H. Perkin, E. P. 1948 (1869). — Wed., D.R.P. 137948 (1900); Frdl. **6**, 1309; 140127 (1901); Frdl. **6**, 1311; 140128 (1901); Frdl. **6**, 1312; 140129 (1901); Frdl. **6**, 1313. — Bad., D.R.P. 186526 (1904); Frdl. **8**, 237.

Madder), aber nicht in freiem Zustande, sondern in Form eines *Glykosids*, der Ruberythrinsäure, die durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren oder auch durch ein im Krapp enthaltenes Enzym in 1 Mol. Alizarin und 2 Mol. Glykose gespalten wird. Begleiter des Alizarins in der Krappwurzel sind Purpuroxanthin, Purpurin, Purpurin-3-carbonsäure (Pseudopurpurin), 4-Methyl-purpuroxanthin (Rubiadin) und Purpuroxanthin-4-carbonsäure (Munjistin).

Alizarin ist auf zahlreiche Weisen erhalten worden. Es bildet sich aus den beiden Monoxy-anthrachinonen, aus Halogen-anthrachinonen, aus 1-Nitro-anthrachinon, auch aus 2-Amino-anthrachinon durch Kalischmelze (neben Indanthren), ferner durch Oxydation und Verseifung aus 1,2-Diacetoxy-anthracen und durch Reduktion aus Polyoxy-anthrachinonen. Aus Anthrachinon entsteht es durch Oxydation mit Ammoniumpersulfat in konzentrierter Schwefelsäure oder mit Alkalichloraten, -nitraten, -sulfiten usw. in einer sehr konzentrierten Alkalischmelze. Diese Oxydation bietet den Vorteil, ein schön blaustichiges, weil von Trioxy-anthrachinonen freies Alizarin zu liefern.

Graebe und Liebermann stellten es zuerst aus 2,3-Dibrom-anthrachinon durch Kalischmelze her, W. H. Perkin zur selben Zeit aus Anthrachinon-2-sulfosäure, die durch Erhitzen von *ms*-Dichlor-anthracen mit konz. Schwefelsäure gewonnen wurde:




Heute erfolgt seine Darstellung durch Oxydationsschmelze aus anthrachinon-2-sulfosaurem Natrium („Silbersalz"). Im kleinen wird das Silbersalz in einem Autoklaven oder verschraubbaren Eisenrohr mit etwas Alkalichlorat und starker wäßriger Natronlauge je nach Konzentration 20—48 Stunden auf 170—190° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird kochend mit konz. Salzsäure oder 50 %iger Schwefelsäure gefällt, heiß filtriert und gut gewaschen. Im großen werden 625 kg rohes 66,4 %iges Silbersalz in ein 125° heißes Gemisch von 1,687 cbm Natronlauge (45° Bé.) und 125 kg Salpeter eingetragen und in einem gußeisernen Druckkessel 36—48 Stunden auf 180° erhitzt. Die Schmelze wird auf 6° Bé. verdünnt und heiß mit Schwefelsäure von 60° Bé. versetzt. Das bei 60° abfiltrierte und (mit kalkfreiem Wasser!) gewaschene Alizarin kommt meist als *Paste von* 20 %

*Trockengehalt* in den Handel[1]). Die 40 %igen Pasten, die zum Teil hergestellt werden, lassen sich nach längerem Aufbewahren schwer wieder zum homogenen Brei verrühren. Durch mancherlei Zusätze, wie z. B. Stärke oder Glycerin, kann man aber auch dem Alizarinpulver die Fähigkeit verleihen, mit Wasser zu einem feinem Brei genau wie Alizarin en pâte zu zerfallen.

Alizarin bildet, gefällt, ein ockergelbes Pulver, in sublimiertem Zustande schöne orangerote Nadeln. Es schmilzt bei 289—290° (korr.) und siedet bei 430°. Absorptionsspektrum von festem und dampfförmigem Alizarin[2]), in organischen Mitteln[3]), in konz. Schwefelsäure[4]), in Alkalien[5]). Alizarin als Indicator[6]).

Alizarin ist ein ausgesprochener *Beizenfarbstoff*, es färbt auf Chrombeize rotbraun, auf Aluminiumbeize rot, besonders feurig in Gegenwart von Kalk, auf Eisenbeize violett. Wegen der hervorragenden Echtheit der Färbungen spielt es eine sehr bedeutende Rolle in der Baumwoll-, Woll- und Seidenfärberei sowie im Kattundruck. Die größte Menge wird zum Färben der Baumwolle für Türkischrot verbraucht. Hierbei wird die Ware zuerst mit Türkischrot (Ricinusöl-sulfosauren Salzen), dann mit Aluminiumsalzen, darauf evtl. mit Gerbstoffen, schließlich mit Schlämmkreide imprägniert. Man färbt mit feinen wäßrigen Suspensionen von Alizarin und aviviert zum Schluß in Seifenbädern, die etwas Zinnsalz enthalten.

Im Handel ist Alizarin ein Sammelname. Reines Alizarin heißt *Alizarin Blaustich*, *Alizarin V für Blau*, **Alizarin I extra** (Bayer), **Alizarin Nr. 1** (Höchst), **Alizarin VI** (Bad.), während man das gewöhnliche Produkt mit *Alizarin G für Rot* bezeichnet. Da von rohem, 2,6- und 2,7-Disulfosäure enthaltendem Silbersalz ausgegangen wird, enthält das Rohprodukt nämlich wechselnde Mengen Anthrapurpurin (*Alizarin Rotstich*) und Flavopurpurin (*Alizarin Gelbstich*), die aus den Disulfosäuren in derselben Weise entstehen wie Alizarin aus der Monosulfosäure. Die Mischungen der Farbstoffe der Alizaringruppe (Alizarin, Purpurin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin) werden, den verschiedensten Bedürfnissen der Druckerei und Färberei angepaßt, in großer Zahl hergestellt.

### Sulfierung des Anthrachinons zwecks Darstellung der Alizarine[7]).

Eine der Hauptbedingungen, ein tadelloses Alizarin zu gewinnen, ist die möglichste Reinheit des angewandten Anthrachinons. Im Falle eines Gehaltes von 99—99½ % benützt man, um auf Blaustich zu sulfieren, etwa 110 % Oleum von 26—27 % $SO_3$ auf das angewandte Anthrachinon. Zweckmäßig rührt man das Anthrachinon erst mit 20 % Oleum an und gibt dann erst das nötige Quantum etwa 38 %iger Ware hinzu. Die Sulfierung wird in eisernen, mit gutem Rührwerk versehenen Kesseln ausgeführt, welche mit Dampf-

[1]) Bemerkenswert ist die Eigenschaft von Alizarin, in der Pastenform leicht jeden Grad von Viscosität anzunehmen. So wird eine etwa 15 %ige Alizarinpaste auf Zusatz von geringen Mengen Calciumacetat ganz dick; umgekehrt wird Alizarinpaste von 20—25 % durch geringen Zusatz eines Alkalis ganz dünnflüssig. M. Iljinsky Priv.-Mitt.). [2]) Vogel, B. 11, 1368 (1878).

[3]) Kundt, B. 6, 511 (1873). — v. Lepel, B. 11, 1150 (1878).

[4]) Kundt, B. 6, 512 (1873). — v. Lepel, B. 21, 2527 (1888).

[5]) Perkin, Soc. 23, 142 (1870); A. 158, 319 (1871). — Boettger und Petersen, A. 160, 159 (1871). — Kundt, B. 6, 511 (1873).

[6]) Wieland, B. 16, 1989 (1883). [7]) Privatmitteilung von M. Iljinsky.

bzw. mit Kühlwasser-Mantel versehen sind. Die Temperatur läßt man zum Schlusse auf etwa 135—140° steigen. Das Ganze wird dann bei etwa 110° in Wasser gedrückt, zum Sieden gebracht und durch die Filterpresse gejagt. Die Menge des unbefreit gebliebenen Anthrachinons beträgt etwa 50 % der angewandten Menge. In den Mutterlaugen verbleiben gelöst, auf das sulfierte Anthrachinon gerechnet, etwa 80 % an 2-Monosulfosäuren neben 20 % des Gemenges von 2,6- und 2,7-Disulfosäuren des Anthrachinons. Die Trennung geschieht am besten durch zweckmäßige Zugabe von Sulfat und Einengen auf etwa 20—22° Bé. Das Silbersalz ist dann größtenteils ausgeschieden und wird bei etwa 40° abgesaugt und mit Sulfatlösung gewaschen. Die Mutterlaugen werden dann wie gewöhnlich gekalkt, entkalkt und eingeengt. Aus dem Gemenge von 2-monosulfosauren und 2,6-plus 2,7-disulfosauren Salzen (nebst Sulfat) kann man evtl. das wertvolle 2,7-Salz leicht isolieren. Es ergibt dann in der gewöhnlichen Natronschmelze ein sehr reines Anthrapurpurin. Das restierende Gemenge von 2-monosulfosauren und 2,6-disulfosauren Natronsalzen wird auf eine Mischmarke verschmolzen. Das auf beschriebene Weise isolierte Silbersalz enthält etwa 2—4% an 2,6-Disulfosäure und ist zur Herstellung einer guten Blaustich-Alizarinmarke ohne weiteres geeignet. Die Extra-Blaustich-Marken erhält man am besten durch alkalische Krystallisation der Alizarinrohschmelze. Das Kalken führt weniger zum Ziel, da das Gelbstich-Alizarin hierbei größtenteils mit gefällt wird. Das in der Literatur des öfteren empfohlene Aussalzen des Silbersalzes mittels Kochsalz hat den Nachteil, das hierbei die wertvollen 2,7-disulfosauren Salze in den Mutterlaugen verbleiben.

Das bei Blaustichsulfierungen erhältliche sog. Retour-Anthrachinon ergibt, unmittelbar gewaschen und getrennt, steinharte, grau gefärbte Produkte. Erst nach dem alkalischen Abkochen unter Druck, evtl. auf Zusatz von Oxydationsmitteln, bekommt das Produkt beim Trocknen weiße, lose krystallinische Beschaffenheit, in welcher Form es nunmehr zur Sulfierung vorzüglich geeignet ist. Aus der alkalischen Mutterlauge erhält man durch zweckmäßiges Einengen beträchtliche Mengen des rötlich gefärbten Silbersalzes von vorzüglicher Reinheit, welches unmittelbar bei der Sulfierung ein fast gelbstichfreies Alizarin ergibt. Fällt man die restierende Mutterlauge mit Säure, so scheidet sich noch eine gewisse Menge von 2-Oxyanthrachinon ab, ein Beweis, das selbst unter ganz gelinden Sulfierungsbedingungen neben den unliebsamen Reaktionsvorgängen gewisse Oxydationsprozesse stattfinden.

Bei der viel energischer durchgeführten Gelbstichsulfierung finden diese Neben-, Reduktions-, zugleich Oxydations-Vorgänge in erweitertem Maße statt. Selbst ein Anrühren von Anthrachinon mit überschüssigem Oleum bei etwa 50° bringt Sulfierungsverluste mit sich. Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man Anthrachinon möglichst kalt mit möglichst wenig 20 %igem Oleum anrührt, dann erst die dicke Masse, welche zweckmäßig die ganze Zeit gerührt wird, durch Anwärmen und weitere Zugabe von 38 %igem Oleum zur Reaktion bringt. Das Anwärmen geschieht vorsichtig mittels Dampfeinführung in den Mantel (etwa 5 Atmosphären Druck). Von etwa 160° an gibt man stufenweise den Rest von 38 %igem Oleum hinzu, so daß die Temperatur auf etwa 175—180° steigt, bei welcher Temperatur die Sulfierung zu Ende geführt wird. Die Gesamtmenge Oleum beträgt etwa 200—220 % auf das angewandte Anthrachinon, die Gesamtstärke etwa 34—34½ % an $SO_3$.

Das weniger reine, nur durch Sublimation gereinigte, nicht umkrystallisierte Anthrachinon (von etwa 97—98 % Reingehalt) braucht für die Disulfierung ein beträchtlich höherprozentiges Oleum, von etwa 40—45 % Gehalt an $SO_3$.

Die Trennung des gebildeten Gemenges von 2,6- und 2,7-Disulfosäure erfolgt ebenfalls am besten sauer. Die beiden isomeren Disulfosäuren bilden sich meistens im Verhältnis 1 : 1, doch kann man durch gewisse kleine Änderungen des Sulfierungsprozesses Schwankungen um etwa 10 % erzielen, so daß entweder 45 % an 2,7- neben 55 % an 2,6-Disulfosäure, oder umgekehrt 55 % an 2,7- neben 45 % an 2,6-Disulfosäure gebildet werden. Die durch Filtrieren von etwa nicht in Reaktion getretenem Anthrachinon befreite Lösung wird in verbleite Gefäße (die Bleischlangen evtl. durch Zusatz geringer Mengen Antimon verstärkt) unter energischem Rühren und Abzug der Dämpfe, auf allmählichen Zusatz von Sulfat, auf etwa 32—33° Bé eingeengt und das quantitativ abgeschiedene 2-6-disulfosaure Natrium bei etwa 40° durch eine Filterpresse getrennt und mit Sulfatlösung gewaschen. Die Mutterlauge, enthaltend neben überschüssiger Schwefelsäure und Sulfat das Natriumsalz der 2,7-Disulfosäure, wird wie gewöhnlich gekalkt, entkalkt und evtl. auf Zusatz von Oxydationsmitteln (Natriumhypochlorit) eingeengt, wozu entweder kupferne oder gußeiserne Gefäße benötigt werden. Gut eignen sich zu dem Zwecke auch die verbleiten Gefäße. Das Schmiedeeisen wird von den selbst neutralen oder schwach alkalischen Anthrachinonsulfosäure-Lösungen stark angegriffen. Das zur dicken Konsistenz eingeengte 2,7-Disulfosalz gibt direkt bei der Alkalischmelze ein Anthrapurpurin in ausgezeichneter Reinheit.

Bei der Gelegenheit kann ich nicht umhin, hier einer eigentümlichen Erscheinung zu gedenken, welcher ich vor einer langen Reihe von Jahren noch in meiner Tätigkeit bei Ludwig Rabeneck bei der alkalischen Trennung von Disulfosalzen begegnete. Wir arbeiteten zu damaliger Zeit so, daß die vom etwaigen Anthrachinon befreite Disulfosäurelösung nach dem entsprechenden Verdünnen direkt ohne weitere Zusätze gekalkt wurde. Hierbei schied sich das 2,6-disulfosaure Kalksalz samt Gips aus, wogegen das leicht lösliche Calciumsalz der 2,7-Disulfosäure in Lösung verblieb. Das mit Wasser aufgeschlämmte Gemenge von Gips und Calciumsalz der 2,6-Disulfosäure wurde auf Zusatz von Sulfat aufgekocht, wobei das Natriumsalz der 2,6-Disulfosäure in Lösung ging. Nachdem dieses Verfahren im großen längere Zeit mit Erfolg angewandt wurde, ereignete es sich eines Tages, daß beim Kalken sämtliche Menge an Disulfosäure in Lösung verblieb, reinen Gips hinterlassend. Dies ereignete sich, nachdem eine neue Partie uns aus Uerdingen a. Rh. zugesandten Anthrachinons in Angriff genommen wurde. Die angestellten Laboratoriumskontrollversuche ergaben, daß weder die vor-, noch späterhin weiter zugeschickten Anthrachinonpartien diese Eigentümlichkeit zeigten. Alle, bis auf die fragliche Partie, ließen sich alkalisch normal in 2,6- und 2,7-disulfosaure Kalksalze trennen. Äußerlich war dem fraglichen Anthrachinon nichts anzumerken. Wie die übrigen Produkte der damaligen Zeit zeigte es 97—98 % Reingehalt und verhielt sich bei der sauren Trennung durchaus normal. Ohne der an und für sich sehr interessanten Erscheinung (aus Mangel an Zeit) näherzukommen zu versuchen, gingen wir im großen nunmehr zur sauren Trennung, welche auch bei diesem Anthrachinon normal verlief, über und der Zwischenfall war erledigt. Tatsache bleibt es aber, daß rätselhafte, minimale, zufällige Verunreinigungen vom Anthrachinon, fremd-

artige Beimengungen, etwa 50 % an und für sich unlöslichen 2,6-disulfosauren Calciumsalzes glatt in Lösung zu halten vermocht haben.

Ähnliche Erscheinungen sind wohl von anderer Seite gleichfalls beobachtet worden. Wie verlautet, war es im Anfange der Alizarinfabrikation allgemein üblich, die Schwefelsäure durch Kalken als Gips abzuscheiden, da das ursprüngliche, nicht genügend reine Anthrachinon lösliche Sulfo-Kalksalze gegeben hatte. Erst bei der vorschreitenden größeren Reinheit des zur Sulfierung verwandten Anthrachinons soll man gewahr geworden sein, daß größere Verluste dadurch entstehen, daß beträchtliche Mengen Sulfosäuren als Kalksalze dem Gips beigemengt bleiben. Es wär interessant, diesen katalytischen Löslichkeitseinflüssen wissenschaftlich näherzutreten.

### Alkalischmelze[1]).

Die Menge Ätznatron und die relative Konzentration der Alizarin-Druckschmelze sind von der Natur der zu verschmelzenden Sulfosäuren abhängig. Die größte Konzentration und die kleinste relative Menge an Ätznatron benötigt die Schmelze des Silbersalzes. Hier kommt man, bei einer Konzentration von 4,5—5 mit 150—200 % Natron auf die Menge des zu erhaltenden Alizarins gerechnet, aus. Die Gelbstichschmelzen verlangen größere Verdünnung und Natron-Mengen, die 400 % und darüber auf das zu erhaltende Gelbstich-Alizaringemisch erreichen. Sonst leidet die Qualität des Gelbstich-Alizarins, und die Ware enthält viel mehr an nicht färbendem Oxyanthrachinon in der Hauptmasse der Anthraflavinsäure, welche unter den üblichen Schmelze-Bedingungen, einmal gebildet, nicht in das 1,2,6-Trioxyanthrachinon übergeführt wird. An Oxydationsmitteln (meistens Salpeter) nimmt man ca. 30—40 %, alles auf das Alizarin gerechnet, hinzu. Die Temperaturen können zwischen 170 und 190° schwanken. Je höher die Temperatur, desto schneller geht der Schmelzprozeß vor sich. Bei 190° kann man im großen bequem die Blaustichschmelze in 24 Stunden zu Ende führen, Ansatz und Entleerungszeit mit eingerechnet. Die Gelbstichschmelzen gehen etwas länger. Die Operation wird in großen (7—12 cbm) fassenden eisernen Rührwerkkesseln mit Ölheizung ausgeführt. Die Schmelzen greifen Eisenkessel nicht an, diese unterliegen sozusagen nur mechanischen Einflüssen, besonders leiden natürlich die unteren Platten des Ölmantels. Ist das richtige Sulfosalz zur Schmelze angewandt, so stellt das aus verdünnten heißen Lösungen wie gewöhnlich gefällte Alizarin direkt die verkäufliche Ware dar. Um das reine Flavopurpurin zu erhalten, ist die alkalische Kalkung der 2,6-Disulfosalz-Schmelze unentbehrlich. Man kann rechnen, daß das reine 2,6-disulfosaure Natrium in den üblichen Natronschmelzen (mit ca. 30 % Salpeter) $^2/_3$ an 1,2,6-Trioxy- und $^1/_3$ an 2,6-Dioxy-anthrachinon liefert. Solche Ware würde demnach nur $^2/_3$ der Färbekraft gegenüber dem reinen Flavopurpurin aufweisen und die beigemengte Anthraflavinsäure nutzlos vergeudet. Die alkalische Kalkung gestattet die Trennung dieser Körper in quantitativer Weise, zudem kann, da die nicht färbenden Oxyanthrachinone beim Stehen in der etwa auf 20° Bé gebrachten alkalischen Mutterlauge als krystallinische Natronsalze abgeschieden werden, die Ätznatronlauge wiedergewonnen werden. Bei der Notwendigkeit, bei den Gelbstichschmelzen mit erheblichen Über-

[1]) Privatmitteilung von M. Iljinsky.

schüssen an Natronlauge zu arbeiten, stellt das Wiedergewinnen des größten Teiles der verwandten Alkalilauge eine wesentliche Verbilligung des Prozesses dar, neben Erzielung einer größeren Reinheit des erhaltenen Gelbstich-Alizarins. Die als Nebenprodukt, sozusagen umsonst, abfallende Anthraflavinsäure dient als Ausgangsmaterial für verschiedene technisch wichtige Säure-, Beizen- (und andere) Farbstoffe.

Die auf obige Weise von dem Anthraflavinnatron befreite, rötlich gefärbte Natronlauge, nach dem Absaugen von den bei der zweckmäßigen Konzentration sich größtenteils abscheidenden Sulfit-, Sulfat- bzw. Nitritsalzen wird nun weiter eingedampft und ist dann vorzüglich für die Alizarinschmelzen geeignet. Hervorzuheben ist, daß der Gehalt der Lauge an den organischen rötlich gefärbten Produkten, selbst beim Einengen auf 65 % an NaOH, die eisernen Eindampfapparate vor dem Angriff durch starke Ätzlauge vorzüglich schützt. Ebenso werden die zum Verdünnen und Aufkochen der alkalischen Alizarinlösungen verwandten eisernen Gefäße kaum angegriffen. Auch dies ist bei der Alizarinfabrikation beachtenswert.

## Analytisches[1]).

Es erscheint selbstverständlich, daß richtig verlaufende Alizarinschmelzen nur dann zu erzielen sind, wenn man über die relativen Mengen sowie Beschaffenheit der zum Ansatz verwandten Sulfosalze völlig im klaren ist. Da man meistens mit einem Gemenge von Mono- bzw. Sulfosalzen mit beträchlichen Mengen Sulfat zu tun hat, ist die Ermittelung aller Bestandteile auf analytischem Wege keine einfache Aufgabe. Dazu kommt der Umstand, daß für die Alizarine nicht einfach Sulfosäuren des Anthrachinons in Frage kommen, sondern nur diejenigen, welche bei der Schmelze Alizarin bzw. Flavo- und Anthrapurpurin liefern. Bereits in der Alizarinfabrik von Ludwig Rabeneck wurde diese Aufgabe von mir in folgender einfachen Weise gelöst. Es wurden im kleinen Schmelzverfahren ausgearbeitet, welche die bei der Alizarinfabrikation in Frage kommenden Anthrachinon-Sulfosäuren quantitativ in die entsprechenden Alizarine überzuführen gestatten. Ich bin schließlich bei der folgenden Schmelzart stehen geblieben:

50 g feuchtes Silbersalz (Durchschnittsprobe) bzw. 100 g Disulfo- bzw. Monosulfo- plus Disulfosalz-Gemenge (ebenfalls Durchschnittsproben) wurden mit 400 ccm Ätznatronlauge von 45° Bé und 23 g Salpeter gemischt, darauf mit Wasser auf 600 ccm gestellt und 5 Stunden auf 190° erhitzt. Als Druckkessel dienten runde 1 l-Autoklaven mit sichelförmigem, schräg eingeführtem Rührwerk, dessen hohle Achse zur Aufnahme des Thermometers bestimmt war. Der Kessel mit einem Manometerrohr versehen, sonst keine Öffnungen bzw. Hähne. Das Rühren erfolgt schräg von oben nach unten, was für die Alizarinschmelzen außerordentlich vorteilhaft erscheint. Die fertige Schmelze wurde wie gewöhnlich gefällt, das resultierte Alizarin genau gewogen und analysiert (siehe unten). Die Beschaffenheit des erhaltenen Alizarins gibt genauen Aufschluß über die Beschaffenheit des Sulfosalz-Gemenges. Man ist so imstande, mit genügender Annäherung festzustellen, wieviel in dem betreffenden Sulfosalzgemenge an 2-Mono-sulfosäure, 2,6- und 2,7-Disulfosäuren vorhanden sind. Auf diese Weise werden Anthrachinon-Sulfosalz-Gemenge durch die

[1]) Privatmitteilung von M. Iljinsky.

Alizarinzahl mit derselben Genauigkeit charakterisiert, wie es bei den Amino- bzw. Amino-oxy-Derivaten durch die Nitritzahl geschieht.

Die Analyse der erhaltenen Alizarine erstreckt sich auf die Ermittelung der nicht färbenden Bestandteile, sowie die Bestimmung des Gelbstichgehaltes (Flavo-Anthrapurpurin).

### Bestimmung des Gelbstichgehaltes in Blaustichmarken[1]).

5 g Alizarin (in Pastenform) werden mit so viel Wasser gemischt, bis die Gesamtmenge der Paste 50 g beträgt. Darauf fügt man genau 50 ccm Ätznatronlauge (durch Absitzen geklärt und genau gemessen). Das Ganze samt der Kasserole wird nun genau gewogen. Dann kocht man kurz auf, läßt innerhalb ½ Stunde (genau abgepaßt) erkalten, wägt das Ganze nochmals, stellt mit Wasser auf das ursprüngliche Gewicht ein, nutscht (mercerisierte Papierscheibe) das quantitativ ausgefallene Natrium-1,2-dioxyanthrachinon ab und wäscht es mit einer Mischung von 25 ccm Ätznatronlauge 40 Bé + 25 ccm Wasser nach. Das Filtrat wird heiß mit Salzsäure gefällt und die ausgeschiedenen Gelbstichalizarine (Flavo- + Anthrapurpurin + Anthraflavinsäure) filtriert, gewaschen und gewogen. Auf diese Weise läßt sich der Gehalt von Blaustichmarken an Gelbstich, bei genauer Einhaltung der Analysenbedingungen, bis auf 0,1 % genau ermitteln. Die gewöhnlichen Blaustichalizarinmarken enthalten bis zu 4—5 % an Gelbstich, bei den Extramarken geht der Gehalt an Gelbstich auf 0,5—0,6 % herunter.

Als eine schnelle und zuverlässige Probe ist, als Ergänzung zu den oben beschriebenen Proben, die sog. colorimetrische Probe zu empfehlen, welche bekanntlich darin besteht, daß kleine, genau abgewogene Alizarinmengen auf Zusatz ganz bestimmter Mengen eines Alkalis (meistens Pottasche) auf ein bestimmtes Volum gelöst werden. Um vergleichbare Resulate zu erhalten, muß man die als Type dienenden Alizarine jedesmal der gleichen Prozedur unterwerfen. Zieht man alle die gesamten Analysen-Resultate in Betracht, so ist man jederzeit imstande, die Zusammensetzung jeglicher Alizarinmarke mit ziemlicher Sicherheit und genügender Genauigkeit zu ermitteln. Die Vergleichsausfärbungen an sich geben viel weniger genaue Resultate. In meiner jahrelangen Alizarinpraxis habe ich gefunden, daß man in einem regelrecht geführten Alizarinbetrieb die Probeausfärbungen gänzlich entbehren und sich viel eher auf die rein analytischen Methoden verlassen kann.

### Bestimmung des Anthraflavinsäure-Gehaltes[1]).

1. 5 g trockenes Alizarin löst man in 300 ccm Wasser auf Zusatz von 40 ccm Natronlauge von 40 Bé, erhitzt zum Kochen und gibt darauf 5 g ungelöschten Kalk hinzu (der Kalk muß frisch sein und sich leicht löschen lassen). Nach 10 Minuten erwärmt man nochmals zum Sieden (Probe auf Filtrierpapier muß einen reingelben Auslauf geben) und filtriert. Filtrat plus Waschwasser werden mit Salzsäure gefällt. Die ausgeschiedene Anthraflavinsäure (bei richtig verlaufenden Schmelzen bleiben keine nennenswerten Mengen weder an 2-Oxyanthrachinon, noch an der Isoanthraflavinsäure zurück) wird gewaschen, getrocknet und gewogen. Die so erhaltene Anthraflavinsäure, in Abwesenheit von Isopurpurin, färbt absolut nicht. Multipliziert man die

[1]) Privatmitteilung von M. Iljinsky.

erhaltene Menge Anthraflavinsäure mit 3, so erhält man mit genügender Annäherung den Gehalt an der im Schmelzgemisch vorhandenen 2,6-Disulfosäure (alles in der Alizarinzahl).

2. Im Falle von größere Mengen Isopurpurin enthaltenden Alizarinen führt man die Anthraflavinsäurebestimmung folgendermaßen aus:

2 g des betr. Alizarins werden in 500 g Wasser und 3 g Ätznatronlauge von 40° Bé heiß gelöst, darauf mit 2 g ungelöschtem Kalk gekalkt. Nach 5 Minuten kalkt man abermals, filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus. Filtrat plus Waschwasser werden dann auf 300 ccm eingeengt und von dem nachträglich ausgeschiedenen Isopurpurinkalk abfiltriert, worauf aus dem Filtrat mit Salzsäure gefällt wird. Die Anthraflavinsäuremengen der Isopurpurinalizarine betragen etwa 0,6—1,1 % auf die Gesamtalizarinmenge bezogen.

## Geschichtliches[1]).

Der Gang der geschichtlichen Entwicklung der Alizarinfabrikation ist im allgemeinen zur Genüge bekannt. An dieser Stelle sollte nur einiges über den weniger bekannten Entwicklungsgang der Alizarinfabrikation in Rußland gesagt werden. Es fehlte zuerst nicht an Versuchen, den Ausgangsstoff für die Alizarinfabrikation, das Anthracen in Rußland selbst zugewinnen. Ich erinnere nur an die Versuche von Letni, Nikiforoff und Solowieff, Anthracen (neben Benzol und Naphthalin) pyrogenetisch aus Naphtha zu gewinnen. Die zu dem Zwecke gebaute Anlage in Kineschno (an der Wolga) arbeitete aber unrentabel und mußte schließlich eingehen. Wohl die ersten, welche Alizarin aus vom Auslande bezogenen Anthracen in Rußland erzeugt haben, waren die Schweizer H. Binder und K. Böhme. Sie errichteten eine kleine Fabrik in Lobarnowo (zwischen Moskau und Bogorodsk gelegen) bereits in den Anfängen der 80iger Jahre. Bald sahen sie aber ein, daß die Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon keine für damalige Zeiten in Rußland rentable Sache war (der ganze damalige Verbrauch an Chromalaun betrug in Rußland etwa 5 Tonnen. Sie gingen dann zum ausländischen Anthrachinon über, welches sie von der Firma R. Wedekind & Co. (damals in Leichlingen) bezogen haben. Bald aber kaufte die Firma Ludwig Rabeneck (Moskau) das Binder-Böhmesche Unternehmen und verlegte die Alizarinfabrikation in die Rabenecksche Fabrik. Wie bekannt, wurde die Alizarinfabrikation bei L. Rabeneck (etwa 200 t jährlich 100 %iges Alizarin) mit Erfolg bis zu Anfang des 20. Jahrhunderts fortgeführt und dann von der Firma Wedekind & Co. in Uerdingen a. Rh. übernommen. Neben L. Rabeneck wurden größere Mengen Alizarin in Kirshatsch in der Alizarinfärberei von Solowieff, außerdem von der Firma Asaf Baravosk bei Alexandrowsk (Chemiker Elsner) längere Zeit (etwa 1889—1896) erzeugt. Beide Firmen bezogen das Anthrachinon vom Auslande. Es läßt sich denken, daß eine komplizierte, ausländische Rohstoffe (z. B. das Oleum) benötigende Fabrikation bei dem Mangel an passenden chemischen Apparaten — als Beispiel führe ich an, daß z. B. ein gußeiserner Kessel, welcher in Deutschland 300 Mark kostete, in Moskau für etwa 900 Rubel, also für das Achtfache, zu haben war — auf die Dauer mit Deutschland nicht zu konkurrieren vermochte. Es muß aber betont werden, daß die Qualität der in Rußland erzeugten Alizarinmarken vorzüglich war, mithin nur öko-

[1]) Privatmitteilung von M. Iljinsky.

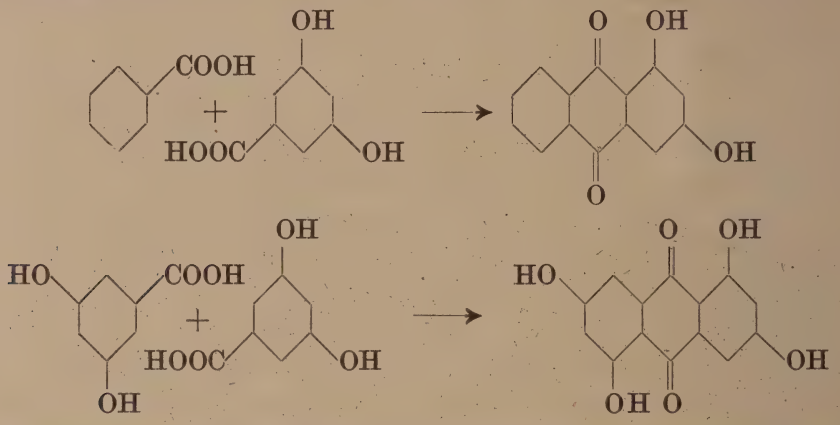
nomische Verhältnisse einer weiteren Entwicklung dieses wichtigen Fabrikationszweiges dort entgegenstanden.

---

*Alizarin-1-methyläther* kommt in der Wurzel von Oldenlandia umbellata (Chaywurzel) und von Morinda longiflora vor, synthetisch ließ er sich bisher überhaupt nicht darstellen. Auch der Dimethyläther entsteht nur in geringer Menge neben dem 2-Methyläther beim Methylieren von Alizarin.

Von den zahlreichen *Derivaten des Alizarins* seien als wichtigere hier erwähnt: *Alizarin-3-sulfosäure* (S. 402), die unter dem Namen *Alizarinrot S* als saurer Wollfarbstoff Anwendung findet, und die beiden homonukleären Mononitro- und Monoamino-alizarine. *3-Nitro-alizarin* (*β-Nitro-alizarin*), *Alizarinorange* (S. 393) besitzt weniger Bedeutung als Farbstoff, denn als Ausgangsmaterial für *Alizarinblau* (S. 671) und für *Alizarinmarron* (*3-Amino-alizarin*) (S. 462). *4-Nitro-alizarin* (*α-Nitro-alizarin*) ist Ausgangsmaterial für *Alizaringrün S* (S. 672) und für *Alizaringranat* (*4-Amino-alizarin*) (S. 462), es fand früher auch unter dem Namen *Alizarinbraun* Verwendung.

**Purpuroxanthin, Xanthopurpurin**[1]) kommt in geringer Menge im Krapp vor. Es entsteht kernsynthetisch neben Anthrachryson aus *symm.* Dioxybenzoesäure und Benzoesäure:



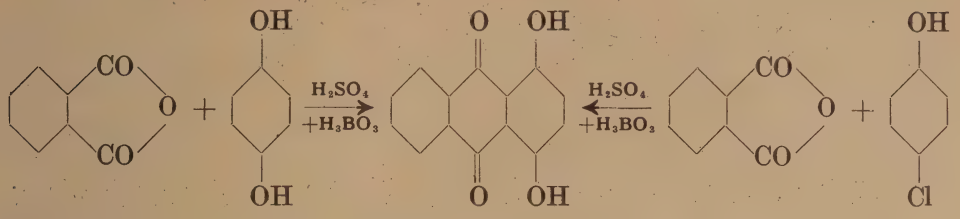

unter anderem ferner durch Erhitzen der natürlich vorkommenden Purpuroxanthin-carbonsäure, am besten aber durch Reduktion alkalischer Purpurinlösungen mit Hydrosulfiten, Zinkstaub oder Stannochlorid. Es färbt Beizen nur sehr schwach in gelben bis gelbbraunen Tönen.

**Chinizarin**[2]). Für die rasche Darstellung kleiner Mengen empfiehlt sich die Phthalsäuresynthese mit Hydrochinon unter Verwendung von Schwefel-

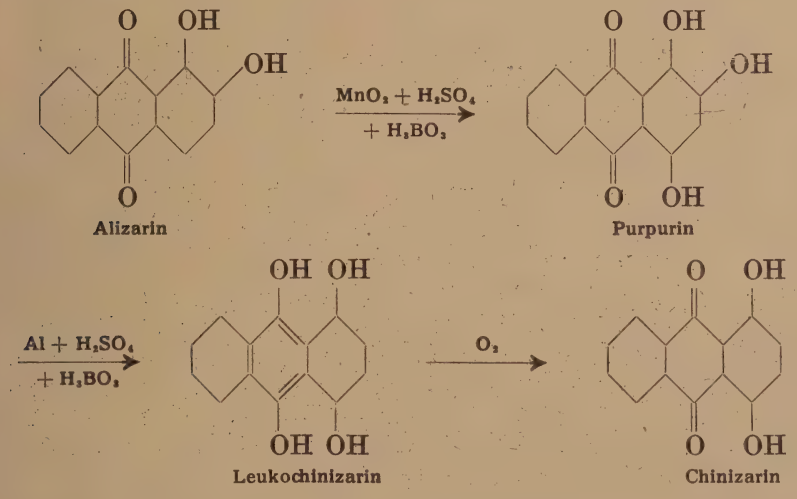
[1]) Schützenberger und Schiffert, Bl. [2] 4, 12 (1865). — Rosenstiehl, C. r. 79, 764 (1874); A. ch. [5] 18, 224 (1879). — Liebermann und O. Fischer, B. 8, 974 (1875). — Plath, B. 9, 1204 (1876); 10, 615 (1877). — Liebermann, A. 183, 213 (1876). — Schunck und Roemer, B. 10, 172 (1877). — Noah, B. 19, 332 (1886); A. 240, 266 (1887). — Böck, M. 26, 586 (1905). — Graebe und Bernhard, A. 349, 207, 229 (1906). — Höchst, D.R.P. 212697 (1907); Frdl. 9, 691.

[2]) Kundt, B. 6, 511 (1873). — Grimm, B. 6, 506 (1873). — Baeyer und Caro, B. 7, 968 (1874); 8, 152 (1875). — Baeyer, B. 9, 1232 (1876). — Liebermann und Giesel, B. 8, 1646 (1875). — Schunck und Roemer, B. 10, 554, 1225 (1877). — Liebermann, A. 183, 184 (1876); 212, 10 (1882). — Dralle, B. 17, 376 (1884). — Liebermann und Jellinek, B. 21, 1168 (1888). — Lagodzinski, B. 28, 116 (1895). — Wacker, J. pr. [2] 54, 90 (1896). — Pleus, B. 35, 2923 (1902). — Wacker, B. 35,

säure und Borsäure (vgl. auch S. 243, 244), bessere Ausbeuten noch (bis 92%) als diese Methode, die gegen 75% gibt, liefert *p*-Chlor-phenol an Stelle des Hydrochinons oder *o*-Chlor-phenol bzw. rohes Monochlor-phenol (Gemisch von *o*- und *p*-Chlor-phenol). Ausbeute 88% der Theorie.




Im großen gewinnt man es durch Oxydation von Anthrachinon mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure und Quecksilbersulfat unter Zusatz von Natriumnitrit. Interessant ist auch seine Bildung aus 2-Oxy-anthrachinon durch Oxydation mit Nitrit in Schwefelsäure-Borsäure; das Nitrit scheint hier reduzierend auf die $\beta$-ständige Hydroxylgruppe zu wirken. Nicht minder interessant ist auch die stufenweise Überführung von Alizarin in Chinizarin:




Es färbt gewöhnliche Beizen nur etwa $^1/_{10}$ so stark wie Alizarin an, gibt aber mit einigen der Scheurerschen Beizen lebhaft gefärbte Lacke. Als Farbstoff ist es demnach von keinem Wert.

Bedeutung besitzt es nur als Ausgangsmaterial besonders für Farbstoffe aus der Gruppe des *Chinizaringrüns* (S. 452, 453).

---

3924 (1902). — Reynolds und Bigelow, Am. Soc. 48, 420 (1926). — Bayer, D.R.P. 81245 (1893); Frdl. 4, 296; 81960 (1893); Frdl. 4, 274; 86630 (1895); Frdl. 4, 301; 89027 (1895); Frdl. 4, 322; 135561 (1900); Frdl. 6, 298; 161954 (1904); Frdl. 8, 252; 162035 (1904); Frdl. 8, 258; 162792 (1904); Frdl. 8, 253; 203083 (1906); Frdl. 9, 681. — Bad. D.R.P. 153129 (1903); Frdl. 7, 182. — H. Dodd, W. C. Sprent und United Alkali Co. Ltd., E. P. 245584; C. 1927, I, 360; vgl. E. P. 256068; C. 1927, I, 360 (Chlor-oxy-anthrachinon).

**Anthrarufin**[1]) entsteht synthetisch neben Anthraflavinsäure und Metabenzdioxyanthrachinon durch Kondensation zweier Moleküle *m*-Oxy-benzoesäure. Für die *technische Darstellung* geht man entweder von der 1,5-Disulfosäure des Anthrachinons (beste Methode) oder 1,5-Dinitro-anthrachinon aus. Erstere wird wegen der leichten Aufspaltbarkeit der α-Sulfosäuren durch Alkalien entweder der Kalk-Druckschmelze unterworfen oder mit wäßrigen Alkalicarbonaten erhitzt. 1,5-Dinitro-anthrachinon kann durch Erhitzen mit Kalkmilch oder Pyridin, umständlicher durch Reduktion, Diazotieren und Verkochen in Anthrarufin übergeführt werden. Anthrarufin ist auch durch die Bohn-Schmidtsche Reaktion direkt aus Anthrachinon technisch leicht zugänglich. Sein Färbevermögen ist sehr schwach.

Es ist Ausgangsmaterial für *Alizarinsaphirol B* (1,5-Dioxy-4,8-diamino-anthrachinon-2,6-disulfosäure) (S. 447, 448).

**Chrysazin**[2]) bildet sich analog dem Anthrarufin aus Anthrachinon-1,8-disulfosäure und 1,8-Dinitro-anthrachinon. Es wurde zuerst über mehrere Zwischenprodukte aus Aloe-Emodin dargestellt, das aus den meisten Aloe-Sorten (dem eingedickten Saft aus Blättern von Aloe-Arten) gewonnen werden kann. Das erste dieser Zwischenprodukte ist Aloetinsäure (Tetranitro-aloeemodin), das zweite die sog. Chrysamminsäure (Tetranitro-chrysazin).

Gleich dem Anthrarufin besitzt Chrysazin nur als Ausgangsmaterial Bedeutung. Unter dem Namen *Istizin* (Bayer) ist es als Abführmittel im Handel (Dosis 0,3—0,5 g). Vgl. *Cignolin*, S. 191.

**Hystazarin**[3]) ist bisher nur durch Phthalsäuresynthese neben Alizarin erhalten worden. Eine Trennung von Alizarin ist durch siedendes Toluol oder durch die verschiedene Flüchtigkeit bei der Vakuum-Sublimation möglich.

Bei mehrstündigem Erhitzen mit Schwefelsäure auf 200 bis 205° geht Hystazarin etwa zur Hälfte in Alizarin über, was wohl durch intermediären Zerfall in Phthalanhydrid und Brenzcatechin zu erklären ist. Alizarin kann so nicht in Hystazarin umgelagert werden.

Hystazarin färbt gewöhnliche Beizen nur etwa $^1/_6$—$^1/_8$ so stark und etwas bräunlicher als Alizarin an, gibt aber mit einigen Scheurerschen Beizen lebhaft gefärbte Lacke; technisch ist es bedeutungslos. Sein *Monomethyläther* kommt neben dem des Alizarins in der Chaywurzel vor.

---

[1]) Schunck und Roemer, B. **10**, 554, 1225 (1877); **11**, 969, 1176 (1878). — Liebermann, B. **11**, 1610 (1878). — Liebermann und Boeck, B. **11**, 1616 (1878). — Liebermann und Dehnst, B. **12**, 1287 (1879). — Liebermann, A. **183**, 184 (1876); **212**, 10 (1882). — Roemer, B. **16**, 369 (1883). — Liebermann und v. Kostanecki, B. **19**, 329 (1886). — Barth und Senhofer, A. **170**, 100 (1873). — Rosenstiehl, Bl. [2] **29**, 400, 434 (1878). — Offermann, A. **280**, 1 (1894). — Lifschütz, B. **17**, 897 (1884). — Pleus, B. **35**, 2923 (1902). — R. E. Schmidt, B. **37**, 69 (1904). — Bayer, D.R.P. 97674 (1897); Frdl. **5**, 261; 101220 (1897); Frdl. **5**, 263; 145238 (1902); Frdl. **7**, 188; 158891 (1903); Frdl. **8**, 253; 163447 (1904); Frdl. **8**, 301; 170108; 197649 (1904); Frdl. **9**, 679. — Höchst, D.R.P. 97688 (1897); Frdl. **5**, 273.

[2]) Liebermann und Giesel, B. **8**, 1646 (1875). — Liebermann, B. **11**, 1610 (1878); **12**, 186 (1878). — Liebermann und Dehnst, B. **12**, 1287 (1879). — Offermann, A. **280**, 1 (1894). — Liebermann, A. **183**, 184 (1876); **212**, 10 (1882). — R. E. Schmidt, B. **37**, 69 (1904). — Höchst, D.R.P. 97688 (1897); Frdl. **5**, 273. — Bayer, D.R.P. 145238 (1902); Frdl. **7**, 188; 158891 (1903); Frdl. **8**, 253; 197649 (1904); Frdl. **9**, 679.

[3]) Liebermann und Schöller, B. **21**, 2501 (1888); **22**, 683 (1889). — Lagodzinski, B. **28**, 116 (1895); A. **342**, 102 (1905). — A. G. Perkin und Hummel, Soc. **67**, 817 (1895). — Liebermann und Hohenemser, B. **35**, 1778 (1902). — Schrobsdorff, B. **36**, 2938 (1903).

**Anthraflavinsäure**[1]) ist synthetisch aus *m*-Oxybenzoesäure zu erhalten. Zuerst wurde sie aus Rohalizarin isoliert. Die *technische Darstellung* erfolgt zweckmäßig durch Kalk-Druckschmelze, aber auch ganz gut durch Alkalischmelze von Anthrachinon-2,6-disulfosaurem Natrium.

Sie kann aus rohen „Gelbstichschmelzen" durch Lösen der Schmelzen in Wasser zu 10—20° Bé. gut abgetrennt werden, da sich ihr Natronsalz in der Kälte aus solchen Lösungen weitgehend ausscheidet. Aus einem Gemenge mit Flavopurpurin läßt sie sich durch Behandeln mit überschüssigem Alkali und Kalk (BaO, MgO) abtrennen: Das Flavopurpurin-Kalksalz scheidet sich ab, die Anthraflavinsäure bleibt als Natronsalz in Lösung[2]). Evtl. vorhandenes Anthrapurpurin und Alizarin (färbende Oxyanthrachinone) verhalten sich wie Flavopurpurin; Isoanthraflavinsäure und 2-Oxy-anthrachinon (nichtfärbende Oxy-anthrachinone) wie Anthraflavinsäure.

Das Beizfärbevermögen der Anthraflavinsäure ist außerordentlich schwach; sie kann jedoch als *Ausgangsmaterial* für saure Wollfarbstoffe, wie Erweco-Alizarinsäureblau, dienen (vgl. S. 456, 457).

**Isoanthraflavinsäure**[3]), gleichfalls ein Begleiter des künstlichen Alizarins ist kernsynthetisch nicht zugänglich. Sie färbt gebeiztes Zeug nicht an; ähnlich der Anthraflavinsäure kann sie in saure Wollfarbstoffe übergeführt werden.

---

[1]) Schunck, B. **4**, 359 (1871). — Barth und Senhofer, A. **170**, 100 (1873). — W. H. Perkin, Soc. **24**, 1109 (1871); **26**, 19 (1873). — Schunck und Roemer, B. **8**, 1629 (1875); **9**, 379, 678 (1876); **10**, 554, 1225 (1877); **11**, 969, 1176 (1878). — Caro, B. **9**, 681 (1876). — Ullrich und v. Perger, B. **9**, 574 (1876). — Rosenstiehl, Bl. [2] **29**, 400, 434 (1878). — Liebermann und v. Kostanecki, B. **18**, 2145 (1885); **19**, 329 (1886). — Jellinek, B. **21**, 2524 (1888). — R. E. Schmidt, J. pr. [2] **43**, 236 (1891). — Offermann, A. **280**, 1 (1894). — Höchst, D.R.P. 106505 (1898); Frdl. **5**, 275. — Wed., D.R.P. 137948 (1900); Frdl. **6**, 1309; 140127 (1901); Frdl. **6**, 1311, 140128 (1901); Frdl. **6**, 1312; 140129 (1901); Frdl. **6**, 1313.

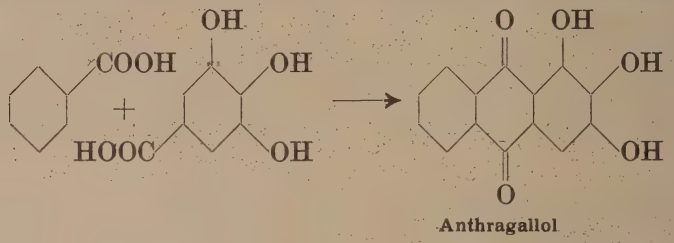
[2]) Das Kalksalz der Anthraflavinsäure ist unlöslich in Wasser, das der Isoanthraflavinsäure leicht löslich. Kalklacke von Alizarin, Flavopurpurin und Isopurpurin zeichnen sich durch große Beständigkeit gegen Ätznatronlösungen aus. Am beständigsten ist der Kalklack von 1,2-Dioxyanthrachinon, welches einen geradezu erstaunlichen Überschuß an Natronlauge verträgt, ohne in das Natronsalz überzugehen. Dann folgt der Kalklack des Flavopurpurins, darauf der des Isopurpurins, welcher bei einem gewissen Überschuß von Natronlauge zum Teil in das lösliche Natronsalz überzugehen geneigt ist. Noch empfindlicher gegen überschüssige Natronlauge ist der Kalklack der Anthraflavinsäure. Man hat hier mit umkehrbaren Reaktionen zu tun. Es ist aber stets möglich, die gegenseitigen Verhältnisse an Natronlauge-Überschuß sowie der Konzentration (und der Temperatur) so zu treffen, daß eine scharfe Trennung der nicht färbenden Alizarine von den nicht färbenden, sie begleitenden Oxyderivaten erzielt wird. Arbeitet man z. B. so, daß die fertige Alizarinschmelze, ohne daß das überschüssige Alkali durch Zusatz von Chlorcalcium zum Teil oder ganz abgeschwächt wird, einfach mit einer genügenden Menge Kalk versetzt wird, so scheiden sich die Gesamtmengen von Alizarin, Flavo- und Anthrapurpurin als unter diesen Umständen völlig unlösliche Kalklacke aus, die Anthraflavinsäure aber, der Hauptbegleiter der Alizarinschmelze, bleibt quantitativ als Natronsalz in Lösung. — M. Iljinsky (Priv.-Mitt.).

[3]) Schunck und Roemer, B. **9**, 379, 678 (1876). — Caro, B. **9**, 681 (1876). — Ullrich und v. Perger, B. **9**, 574 (1876). — Roemer und Schwarzer, B. **15**, 1040 (1882). — Liebermann und v. Kostanecki, B. **19**, 2330 (1886). — Liebermann, B. **21**, 2527 (1888). — Offermann, A. **280**, 1 (1894). — Noelting und Wortmann, B. **39**, 641 (1906). — Wed., D.R.P. 137948 (1900); Frdl. **6**, 1309; 140127 (1901); Frdl. **6**, 1311; 140128 (1901); Frdl. 6, 1312; 140129 (1901); Frdl. **6**, 1313.

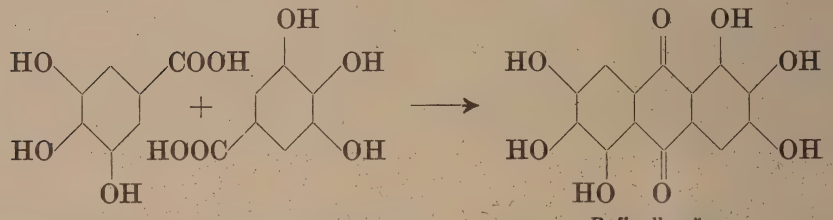
*Trioxy-anthrachinone.*

Man kennt nur 9 von den 14 möglichen Isomeren.

**Anthragallol**[1]) kann durch Kondensation von Gallussäure und Benzoesäure oder besser von Pyrogallol und Phthalanhydrid mit konz. Schwefelsäure erhalten werden. Umständlicher erhält man es aus 1,3-Dinitro-2-oxy-anthrachinon über das Diamin. *Technisch* wird es nach dem ersten Verfahren gewonnen, wobei etwas Rufigallussäure als Nebenprodukt entsteht:




Anthragallol




Rufigallussäure

Anthragallol färbt Tonerde- und Chrombeizen kräftig braun, es wird unter dem Namen **Anthracenbraun FF, W, WG** oder **Alizarinbraun** viel verwandt. Man hat es lange verkannt; seit man aber nach Einführung der Chrombeizen die große Echtheit seines Chromlackes erkannt hat, gehört es zu den wertvollsten Wollfarbstoffen.

Der *1,2-* und der *1,3-Dimethyläther* kommen in der Chaywurzel vor.

**Purpurin**[2]), ein Begleiter des Alizarins in der Krappwurzel, kann durch Oxydation von Anthrachinon, Chinizarin, Purpuroxanthin, am besten aber

---

[1]) Seuberlich, B. **10**, 38 (1877). — Liebermann und v. Kostanecki, B. **18**, 2148 (1885); **19**, 2331 (1886). — Cahn, B. **19**, 2334 (1886). — Liebermann und Jellinek, B. **21**, 1169 (1888). — A. G. Perkin, Soc. **75**, 435 (1899). — Simon, D.R.P. 119755 (1899); Frdl. **6**, 333.

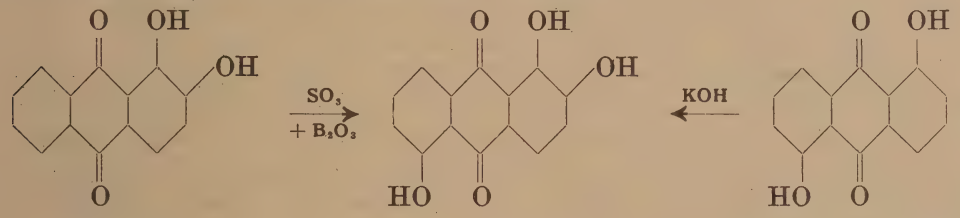
[2]) Colin und Robiquet, A. ch. [2] **34**, 225, 244 (1827). — Debus, A. **66**, 357 (1848); **86**, 117 (1851). — Wolf und Strecker, A. **75**, 20 (1850). — Kopp, J. **1861**, 938. — Stenhouse, A. **130**, 337 (1864). — Schützenberger und Schiffert, Bl. [2] **4**, 12 (1865). — Graebe und Liebermann, B. **1**, 104 (1868); A. Spl. **7**, 304 (1870). — Auerbach, B. **4**, 979 (1871). — de Lalande, C. r. **79**, 669 (1874). — Rosenstiehl, C. r. **79**, 764 (1874). — Baeyer und Caro, B. **8**, 152 (1875). — Liebermann und O. Fischer, B. **8**, 974 (1875). — Liebermann, A. **183**, 211 (1876). — Vogel, B. **9**, 1641 (1876); **10**, 157 (1877); **11**, 1363 (1878). — v. Lepel, B. **9**, 1845 (1876). — Schunck und Roemer, B. **10**, 172, 550 (1877). — Liebermann und Giesel, B. **10**, 608 (1877). — Diehl, B. **11**, 184 (1878). — v. Perger, J. pr. [2] **18**, 176 (1878). — Dralle, B. **17**, 376 (1884). — Brasch, B. **24**, 1615 (1891). — Offermann, A. **280**, 4 (1894). — Wacker, J. pr. [2] **54**, 90 (1896). — Liebermann und Hohenemser, B. **35**, 1781 (1902). — Bayer, D.R.P. 81960 (1893); Frdl. **4**, 274; 114199 (1899); Frdl. **6**, 366; 125579 (1900); Frdl. **6**, 335; 160104 (1903); Frdl. **8**, 237. — Höchst, D.R.P. 84774 (1895); Frdl. **4**, 279; 97688 (1897); Frdl. **5**, 273; 150322 (1903); Frdl. **7**, 175; 158277 (1904); Frdl. **8**, 263. — Bad., D.R.P. 153129 (1903); Frdl. **7**, 183.

von Alizarin mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten werden; des letzteren Verfahrens bedient man sich für die Darstellung in größerem Maßstabe. Aus der natürlich vorkommenden Purpurin-carbonsäure (*Pseudopurpurin*) entsteht es schon durch kurzes Kochen mit Kalilauge.

Seine alkalischen Lösungen sind sehr oxydabel, besonders im Licht. Schwach ammoniakalische Lösungen besitzen ein charakterisches Absorptionsspektrum, das durch Aluminium- oder Magnesiumsalze in so spezifischer Weise verändert wird, daß sich ein Nachweis dieser Basen darauf gründen läßt. Es ist in heißer Alaunlösung leicht löslich und aus alkalischer Lösung mit Kohlensäure nicht fällbar (Unterschied und Trennung von Alizarin).

Auf Chrombeizen färbt Purpurin rotbraun, auf Tonerdebeizen scharlachrot (gelbstichiger und weniger echt als Alizarin). Es führt die Handelsnamen **Purpurin** (Bad.), **Alizarinpurpurin** 20 % (Bayer), **Alizarin Nr. 6** (Höchst); es wird aber als Farbstoff wenig verwendet. Größer ist seine Bedeutung als *Ausgangsmaterial* für Alizarinblauschwarz (vgl. S. 456) und für das wichtige Zwischenprodukt Leukochinizarin (vgl. S. 332). Eine Purpurin-sulfosäure dient als löslicher Beizenfarbstoff für Wolle.

**Oxyanthrarufin**[1]) entsteht aus Anthrachinon-1,5-disulfosäure oder Anthrarufin durch Oxydationsschmelze (am besten mit Kali oder Kali-Natron), ferner auch primär als Hauptprodukt der Oxydation des Alizarins mit hochprozentigem Oleum in Gegenwart von Borsäure:

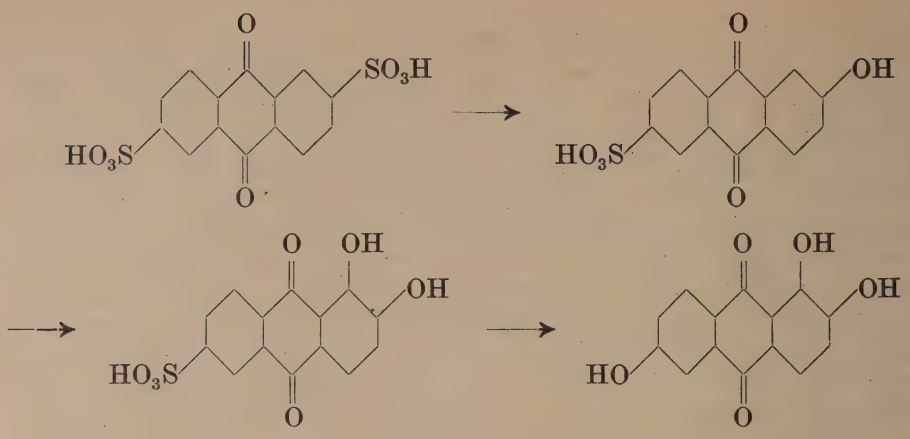



Es färbt chromierte Baumwolle blauviolett, tonerdegebeizte Baumwolle blaurot und führt als Farbstoff den Namen **Alizarinbrillantbordeaux R.**

**Flavopurpurin**[2]), das zu Anthraflavinsäure im selben Verhältnis steht wie Purpurin zum Alizarin, wird dementsprechend durch Oxydationsschmelze aus Anthraflavinsäure oder der entsprechenden Disulfosäure, aber auch aus 1,6-Dioxy-anthrachinon oder der entsprechenden Disulfosäure erhalten. Es hat sich gezeigt, daß bei der Alkalischmelze der Anthrachinon-2,6-disulfosäure nicht zuerst Anthraflavin entsteht, das dann oxydiert wird, sondern zunächst eine Oxysulfosäure, welche Alizarinsulfosäure liefert; diese schließlich tauscht ihre Sulfogruppe gegen Hydroxyl aus:

[1]) Schunck und Roemer, B. **11**, 1179 (1878). — Liebermann und Dehnst, B. **12**, 1289 (1879). — Graebe, A. **349**, 205 (1906). — Bayer, D.R.P. 68114 (1891); Frdl. **3**, 220; 156960 (1903); Frdl. **8**, 254; 178631 (1904); Frdl. **8**, 255. — Höchst, D.R.P. 195028 (1906); Frdl. **8**, 1361; 196980 (1907); Frdl. **9**, 691. — Wed., D.R.P. 210863 (1908); Frdl. **9**, 688.

[2]) Schunck und Roemer, B. **9**, 679 (1876); **10**, 1822 (1877); **13**, 42 (1880). — Caro, B. **9**, 682 (1876). — Liebermann, B. **21**, 441 (1888). — Jellinek, B. **21**, 2524 (1888). — v. Recklinghausen, B. **26**, 1515 (1893). — Bistrzycki und Yssel de Schepper, B. **31**, 2799 (1898). — Frobenius und Hepp, B. **40**, 1049 (1907). — Höchst, D.R.P. 106505 (1898); Frdl. **5**, 276. — Wed., D.R.P. 137948 (1900); Frdl. **6** 1309; 140127 (1901); Frdl. **6**, 1311; 140129 (1901); Frdl. **6**, 1313; 194955 (1906); Frdl. **9**, 692. — Bayer, D.R.P. 167169 (1903); Frdl. **8**, 232; 205097 (1907); Frdl. **9**, 693.



Die Trennung des Flavopurpurins von Anthraflavin kann auf Grund der Unlöslichkeit der Erdalkalisalze vom Flavopurpurin in kochendem Wasser und Alkalien erfolgen.

Flavopurpurin, im Handel **Alizarin G, RG, GI** (Bad.), **VG, XD** (Bayer), **SDG** (Höchst), färbt auf Tonerdebeize am stärksten gelbstichig in der Gruppe: Alizarin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin; es ist auch der Hauptbestandteil der gelbstichigsten Alizarinsorten. Die Verwendung ist die gleiche wie beim Alizarin. Es verbindet sich am leichtesten von allen „Alizarinen" mit Beizen, wird daher für Baumwolldruck bevorzugt[1]).

**Anthrapurpurin, Isopurpurin**[2]) wird völlig analog dem Flavopurpurin dargestellt und von Isoanthraflavinsäure getrennt. Es färbt auf Eisenbeize purpur und schwarz, auf Tonerdebeize rein rot, steht also in der Mitte zwischen Alizarin und Flavopurpurin. Besonders stark ist es demnach in den reinrot färbenden Alizarinmarken vertreten. Handelsnamen: **Alizarin GD** (Bad.), **RT, SX extra** (Bayer), **RX** (Höchst).

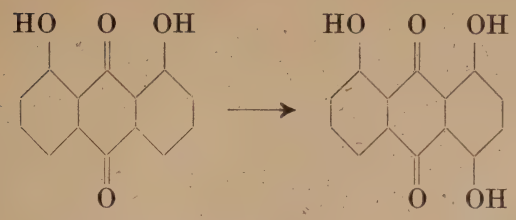
**Oxychrysazin**[3]) wird durch Oxydationsschmelze aus Chrysazin oder der entsprechenden Sulfosäure, sowie durch gemäßigte Oxydation mit Oleum aus Chrysazin erhalten:

---

[1]) Der Bedarf an Flavopurpurin ist allgemein viel geringer als der von Anthrapurpurin. Es ist das Verhängnis der Alizarinfabrikation, daß man stets ungefähr die gleichen Mengen an Flavo- und an Anthra-purpurin erhält und so gezwungen ist, das minderwertige Flavopurpurin auf die eine oder andere Weise zwischen die anderen Marken unterzubringen. Der Bedarf an Alizarin würde wohl sofort steigen, wenn der Färber nicht gezwungen wäre, in offener oder versteckter Form neben Alizarin und Anthrapurpurin das ihm weniger zusagende Flavopurpurin mit in Kauf zu nehmen. — M. Iljinsky.

[2]) W. H. Perkin, Soc. **26**, 425 (1873); **37**, 557 (1880); Mon. [3] **9**, 999. — Schunk und Roemer, B. **9**, 679 (1876); **10**, 1822 (1877); **11**, 972 (1878); **13**, 42 (1880). — Caro, B. **9**, 682 (1876). — Rosenstiehl, A. ch. [5] **15**, 252 (1878); Bl. [2] **29**, 405 (1878). — Liebermann, B. **21**, 443 (1888). — Liebermann und v. Kostanecki, B. **19**, 2331 (1886). — v. Recklinghausen, B. **26**, 1515 (1893). — Offermann, A. **280**, 14 (1894). — Noelting und Wortmann, B. **39**, 642 (1906). — Wed., D.R.P. 137948 (1900); Frdl. **6**, 1309.

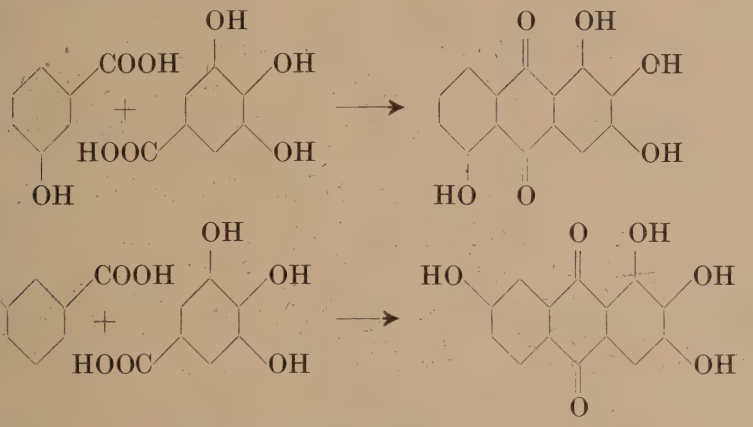
[3]) Liebermann, A. **183**, 191 (1876). — Liebermann und Dehnst, B. **12**, 1289 (1879). — Graebe und Thode, A. **349**, 219 (1906). — Höchst, D.R.P. 195028 (1906); Frdl. 8, 1361; 196980 (1907); Frdl. **9**, 691. — Wed., D.R.P. 210863 (1908); Frdl. **9**, 688.



Es färbt Tonerdebeize in roten, Eisenbeize in violetten Tönen an, die beide zwischen den mit Alizarin und Alizarinbordeaux erzielten liegen. Als Farbstoff wird es nicht verwandt, wohl aber als Ausgangsmaterial für Alizarinbrillantcyaningrün (vgl. S. 456).

*Tetraoxy-anthrachinone.*

Zwei **Oxy-anthragallole**[1]) können, wie Anthragallol aus Gallussäure und Benzoesäure synthetisch neben Rufigallussäure aus Gallussäure und *m*-Oxybenzoesäure dargestellt werden:

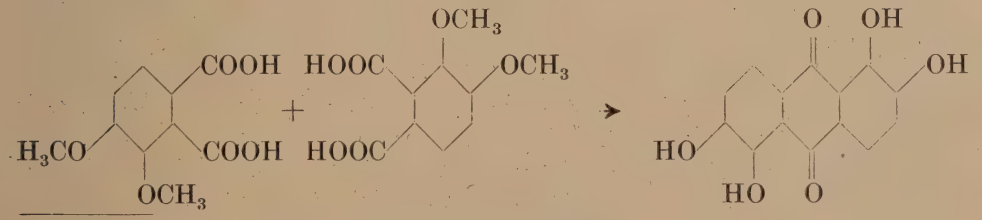


Sie färben auf Beizen wie Anthragallol.

**Oxyflavopurpurin**[2]), aus Flavopurpurin durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure erhältlich, färbt gebeizte Wolle blauer als dieses.

**Oxyanthrapurpurin**[3]), analog aus Anthrapurpurin darstellbar, färbt gebeizte Wolle gleichfalls blauer als das Ausgangsmaterial.

**Rufiopin**[4]), synthetisch nur schlecht aus Hemipinsäure oder Opiansäure (Halbaldehyd der Hemipinsäure) zugänglich,



[1]) Noah, A. **240**, 270 (1887); **244**, 360 (1888).

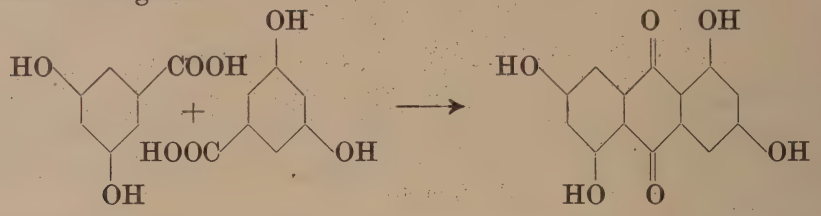
[2]) Dimroth und Fick, A. **411**, 318 (1916). — Bayer, D.R.P. 67061 1890); Frdl. **3**, 202.

[3]) Dimroth und Fick, A. **411**, 318 (1916). — Bayer, D.R.P. 67061 (1890); Frdl. **3**, 202.

[4]) Anderson, A. **98**, 51 (1856). — Liebermann und Chojnacki, A. **162**, 323 (1872). — Bayer, D.R.P. 103988 (1898); Frdl. **5**, 266.

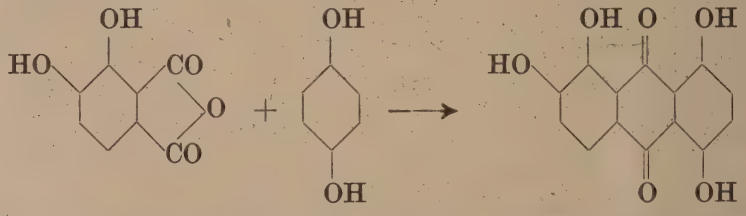
kann auch aus Anthrarufin-2,6-disulfosäure durch Kalischmelze erhalten werden. Es färbt auf Tonerdebeize ähnlich wie Alizarin, besitzt aber nicht den Wert des Alizarins.

**Anthrachryson**[1]) wird durch Kondensation zweier Moleküle 3,5-Dioxybenzoesäure dargestellt.

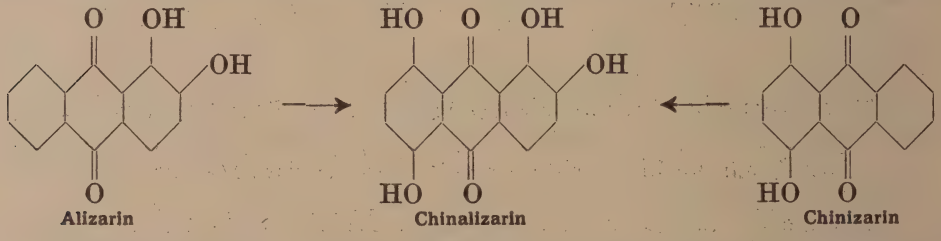


Es färbt gewöhnliche Beizen sehr schwach, einige Scheurersche Beizen jedoch ganz gut an. Als Ausgangsmaterial für gewisse Wollfarbstoffe besitzt es einige technische Bedeutung, weil es aus der genannten Dioxybenzoesäure leicht zugänglich ist.

**Alizarinbordeaux, Chinalizarin**[2]) ist auch synthetisch aus Hemipinsäure und Hydrochinon erhalten worden:



wird aber nur durch Oxydation von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Chinizarin gibt bei der Hydroxylierung dasselbe Alizarinbordeaux:




Alizarinbordeaux, in reinster Form auch **Alizarincyanin 3 R** genannt, färbt auf Tonerdebeize bordeauxrot, auf Chrom- und Eisenbeizen in blauvioletten (schieferblauen) Tönen, die durch große Licht-, Seifen- und Säureechtheit ausgezeichnet ist. Hauptsächlich wird es in der Baumwollfärberei und -druckerei verwandt, dient aber auch als Ausgangsmaterial für weitere Farbstoffe wie Alizarinviridin (vgl. S. 455, 456).

Bordeaux ist Gruppenname für nach gleicher Methode hergestellte Polyoxy-anthrachinone, die auch Beizen ähnlich anfärben.

---

[1]) Barth und Senhofer, A. **164**, 109 (1872). — Noah, B. **19**, 751 (1886). — Hohenemser, B. **35**, 2306 (1902). — Höchst, D.R.P. 83068 (1894); Frdl. **4**, 340.

[2]) Liebermann und Wense, A. **240**, 301 (1887). — Graebe, B. **23**, 3739 (1890); A. **349**, 205 (1906). — R. E. Schmidt, J. pr. [2] **43**, 239 (1891). — Gattermann, J. pr. [2] **43**, 246 (1891). — Bayer, D.R.P. 60855 (1890); Frdl. **3**, 198; 63693 (1890); Frdl. **3**, 201. — Hahn, Wolf und Jäger, B. **57**, 1394 (1924).

Sie lösen sich sämtlich in Schwefelsäure blauer als die als Ausgangsmaterialien dienenden Oxy-anthrachinone.

Chinalizarin kann zu einer außerordentlich empfindlichen Farbreaktion auf Magnesium benutzt werden.

*Penta- und Hexaoxy-anthrachinone.*

**Alizarinpentacyanin**[1]) entsteht durch weitere Oxydation aus den Bordeaux und anderen Polyoxy-anthrachinonen mit Braunstein und Schwefelsäure. Zwischenprodukte bei dieser Reaktion ist *Alizarinpentacyaninchinon*, ein Dichinon, das durch Kochen der wäßrigen Lösung oder besser Behandeln mit schwefliger Säure das Cyanin gibt.

Alizarinpentacyanin, auch **Alizarincyanin R**, verdankt seinen Namen den blauen Tönen, die es auf Chrombeize liefert; auf Tonerdebeize färbt es violett. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist durch intensiv rote Fluoreszenz ausgezeichnet. Zu dieser wichtigen Gruppe von Farbstoffen gehört auch das

**Alizarinhexacyanin**[2]), welches aus dem Pentacyanin durch weitere Oxydation entsteht, aber auch aus den verschiedensten Oxy-anthrachinonen durch kräftige Oxydation direkt dargestellt werden kann. Es färbt chromgebeizte Wolle grünstichig blau an.

Auch die Sulfosäuren der Cyanine sind wertvolle Farbstoffe. Produkte, die durch Einwirkung von Ammoniak teils auf die Cyanine, teils auf die Zwischenprodukte entstehen, und wohl Amino-oxy-anthrachinone sind, kommen als *Alizarincyanin G* (Bayer), *Brillantalizarincyanin G* und *3 G* (Bayer) und *Alizarincyaninschwarz* (Bayer) in den Handel.

**Anthracenblau**[3]) wird aus den verschiedensten Oxy-anthrachinonen, auch aus Anthrachinon und sogar Oxy-benzoesäuren nach den verschiedensten Oxydationsmethoden erhalten, bisweilen neben Alizarinhexacyanin. Seine Disulfosäure (*Anthracenblau SWX*) entsteht als Endprodukt einer komplizierteren Umwandlung aus α-Dinitro-anthrachinonen, am besten unter der Einwirkung einer Lösung von Schwefel in Oleum (S. 312 ff.). Die beiden Sulfogruppen lassen sich leicht abspalten.

**Anthracenblau WR** färbt chromgebeizte Wolle vorsichtig blau (marineblau) und äußerst widerstandsfähig gegen Licht und Alkalien. Es ist das billigste Blau aus der Gruppe der Polyoxy-anthrachinone und findet Verwendung sowohl in der Wollfärberei als in der Baumwollfärberei und -druckerei.

---

[1]) R. E. Schmidt, J. pr. [2] 43, 242 (1891). — Gattermann, J. pr. [2] 43, 250 (1891). — Bayer, D.R.P. 62018 (1890); Frdl. 3, 212; 62504 (1890); Frdl. 3, 213 62505 (1890); Frdl. 3, 214; 62506 (1890); Frdl. 3, 215; 66153 (1891); Frdl. 3, 215; 68114 (1891); Frdl. 3, 220.

[2]) Bayer, D.R.P. 66153 (1891); Frdl. 3, 215; 68114 (1891); Frdl. 3, 220; 69842 (1892); Frdl. 3, 223; 74353 (1892); Frdl. 3, 229; 103988 (1898); Frdl. 5, 266.

[3]) R. E. Schmidt, J. pr. [2] 43, 243 (1891). — Gattermann, J. pr. [2] 43, 250 (1891). — Bayer, D.R.P. 64418 (1890); Frdl. 3, 205; 65182 (1890); Frdl. 3, 207; 65375 (1891); Frdl. 3, 208; 65453 (1891); Frdl. 3, 209; 66153 (1891); Frdl. 3, 215; 67063 (1891); Frdl. 3, 203; 68114 (1891); Frdl. 3, 220; 68123 (1891); Frdl. 3, 222; 69388 (1892); Frdl. 3, 211; 69842 (1892); Frdl. 3, 224; 74353 (1892); Frdl. 3, 229; 79768 (1893); Frdl. 4, 293; 81481 (1893); Frdl. 4, 272; 81959 (1893); Frdl. 4, 274; 83055 (1893); Frdl. 4, 297; 86969 (1895); Frdl. 4, 277; 103898 (1897); Frdl. 5, 267; 103988 (1898); Frdl. 5, 266; 125579 (1900); Frdl. 6, 335; 162035 (1904); Frdl. 8, 258. — Bad., D.R.P. 67102 (1891); Frdl. 3, 254; 120622 (1899); Frdl. 6, 340. — Höchst, D.R.P. 81742 (1895); Frdl. 4, 338.

Tabelle 40.

| Stellung der Hydroxylgruppen | Name | Farbe | Schmelzpunkt | Autoren (bes. zur Schmelzpunktsangabe) | Schmelzpunkt des Peracetats |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Erythrooxyanthrachinon | orange | 193° | Birukow, B. **20**, 2438. — Ullmann u. Conzetti, B. **53**, 828 | 176—179° |
| | | | 191° | Roemer, B. **15**, 1793. — Liebermann u. Giesel, B. **10**, 611 | |
| | | | 190° | v. Pechmann, B. **12**, 2127 | |
| 2 | Oxyanthrachinon, Metaoxyanthrachinon | gelb | 302° | Simon, B. **14**, 464 | 159° |
| | | | 306° (korr.) | Decker u. Laube, B. **39**, 113 | |
| 1,2 | Alizarin | orange | 289—290° (korr.) | Claus, B. **8**, 531. — Kempff, J. pr. [2] **78**, 257 | 184° |
| | | | 289° | Lagodzinski, B. **28**, 1428 | 181—182° |
| 1,3 | Purpuroxanthin, Xanthopurpurin | gelb bis gelbrot | 270° | Böck, M. **26**, 585 | 183—184° |
| | | | 264° | Schunck u. Roemer, B. **10**, 172 | |
| | | | 262—263° | Plath, B. **9**, 1204 | |
| 1,4 | Chinizarin | rot | 192—193°[2]) | Grimm, B. **6**, 508 | 200° |
| | | | 194—195°[3]) | Grimm, B. **6**, 508 | 207—208° |
| | | | 198° (korr.) | Ullmann u. Conzetti, B. **53**, 833 | |
| 1,5 | Anthrarufin | hellgelb | 280° | Schunck u. Roemer, B. **11**, 1177 | 244—245° |
| 1,6 | — | orangegelb | 276° | Wed., D.R.P. 202398 | 205—206° |
| | | | 271—272° | Frobenius u. Hepp, B. **40**, 1048 | |
| 1,7 | Metabenzdioxyanthrachinon | gelb | 292—293° | Wed., D.R.P. 202398 | 199° |
| | | | 291—292° | Schunck u. Roemer, B. **10**, 1227 | |
| 1,8 | Chrysazin | gelb bis gelbrot | 193° | Green, Soc. **1926**, 2198 | 227—232° |
| | | | 191—192° | Liebermann, A. **183**, 186 | 244—245° |
| 2,3 | Hystazarin | gelbbraun | > 260° | Liebermann u. Schoeller, B. **21**, 2501 | 205—207° |
| | | | | | 211—213° |
| 2,6 | Anthraflavinsäure, Anthraflavin | gelb | > 330° | Schunck u. Roemer, B. **9**, 381 | 228—229° |
| | | | | | 227° |
| 2,7 | Isoanthraflavinsäure, Isoanthraflavin | gelb | > 330° | Schunck u. Roemer, B. **9**, 381 | 191° |
| | | | | | ca. 195° |
| 1,2,3 | Anthragallol | orange, braungelb | 313—314° | Green, Soc. **1926**, 2198 | 181—182° |
| | Anthracenbraun | | 312—313° | Perkin u. Hummel, Soc. **63**, 1163 | 188—189° |
| | | | 310° | Cahn, B. **19**, 2335 | |
| 1,2,4 | Purpurin | orange, wasserfrei rot | 257—259° | Green, Soc. **1926**, 2198 | 198—200° |
| | | | 256° | Diehl, B. **11**, 185 | |
| | | | 255—257° | Schultz u. Erber, J. pr. [2] **74**, 285 | 203—205° |
| | | | 253—254° | Valeur, A. ch. [7] **21**, 568 | |
| | | | 253° | Schunck u. Roemer, B. **10**, 552 | |

[1]) 1: Kernsynthese, 2: aus Sulfosäuren, 3: aus Halogenverbindungen, 4: aus Nitroverbindungen, von Aminogruppen. [2]) Aus Alkohol krystallisiert. [3]) Sublimiert.

## Oxy-anthrachinone.

| Schmelzpunkt des Permethyläthers | Schmelzpunkt des Peräthyläthers | Farbe der Lösung in Alkali | Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure | Wichtigere Darstellungsarten[1]) | Färbung auf Beizen: Tonerde | Färbung auf Beizen: Chrom | Färbung auf Beizen: Eisen | Prakt. brauchb. Beizfärbevermögen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 169,5° | — | orange | gelb | 1, 2, 4, 5 | — | rot | — | — |
| 195—196° | 135° | rotgelb | rotgelb | 1, 2 | — | rot | — | — |
| 186,5° | 162° | blauviolett | rotbraun | 1, 2 + 6, 6 | rot | rotbraun | violett | + |
| 215° (korr.) | | | | | | | | |
| 210—211° | | | | | | | | |
| 150—153° | 170° | rot | gelb | 1, 7 | dunkelgelb | gelbbraun | gelb | — |
| 143° | 176—177° | violettstichig blau | karminrot | 1, 6, 7 | blaustichig rosa | blau | — | — |
| 236° | 178° | rötlich gelb | karminrot | 1, 2, 4 | — | — | — | — |
| 230° | | | | | | | | |
| 185° | — | gelbrot | rotgelb | 2, 2 + 4 | — | — | — | — |
| 191° | — | gelb | braungelb | 1,2 | schwachrosa | — | hellgelbbraun | — |
| 219° | — | gelbrot | rot | 2, 4 | — | ziegelrot | — | — |
| 215° | | | | | | | | |
| 237° | 160—163° | kornblumenblau | blutrot | 1 | ziegelrot | rotbraun | violettrot | — |
| 235—236° | | | | | | | | |
| 250° | 232° | gelbrot | gelb | 1, 2 | — | — | — | — |
| 247—248° | | | | | | | | |
| 209° | 193—194° | tiefrot | tiefrot | 2 | — | — | — | — |
| 168° | — | grün | rot | 1 | braun | braun | — | + |
| 160° | | | | | | | | |
| — | — | hochrot | rosenrot | 6 | scharlachrot | rotbraun | — | + |

5: aus Aminoverbindungen, 6: Hydroxylierung, 7: Reduktion von Oxy-anthrachinonen, 8: Eliminierung

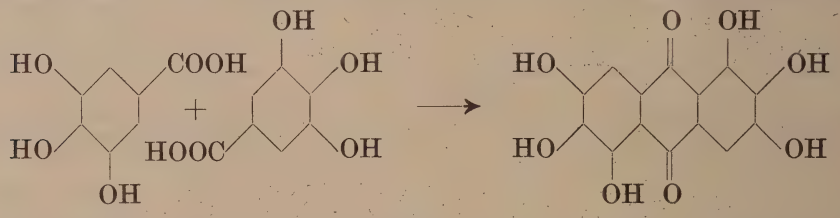
| Stellung der Hydroxylgruppen | Name | Farbe | Schmelzpunkt | Autoren (bes. zur Schmelzpunktsangabe) | Schmelzpunkt des Peracetats |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,2,5 | Oxyanthrarufin, Alizarinbrillantbordeaux R | rot | 278°<br>273—274° | Wed., D.R.P. 210863<br>Bayer, D.R.P. 156960. — Graebe u. Thode, A. 349, 216 | 229° |
| 1,2,6 | Flavopurpurin | goldgelb | 360° | Schunck u. Roemer, B. 9, 681 | 202—203° |
| 1,2,7 | Anthrapurpurin, Isopurpurin | orange | 369° | Graebe u. Bernhard, A. 349, 226 | 223—224°<br>220—222° |
| 1,2,8 | Oxychrysazin | orange bis rot | 239—240°<br>235—236°<br>230° (korr.) | Wed., D.R.P. 210863<br>Graebe u. Thode, A. 349, 219 | 223—224°<br>219° |
| 1,3,8 | — | — | 277—278° | Oesterle, Arch. d. Pharmacie 250, 301 | 197—198° |
| 1,4,5 | — | braunrot | — | Bayer, D.R.P. 161026 | — |
| 1,4,6 | — | hellrot | 256° (korr.) | Dimroth u. Fick, A. 411, 330 | — |
| 1,2,3,4 | — | orangegelb | — | Bayer, D.R.P. 86968; 102638; 125579 | 205° |
| 1,2,3,5 oder 1,2,3,7 | Oxyanthragallol ($\alpha$) | gelb | > 350° | Noah, A. 240, 270 | 207—209° |
| 1,2,3,5 oder 1,2,3,7 | Oxyanthragallol ($\beta$) | rot | > 380° | Noah, A. 240, 271 | 189° |
| 1,2,4,6 | Oxyflavopurpurin | — | — | Dimroth u. Fick, A. 411, 330 | 202° (korr.) |
| 1,2,4,7 | Oxyanthrapurpurin | — | — | Dimroth u. Fick, A. 411, 330 | 214,5° (korr.) |
| 1,2,4,5 oder 1,2,4,8 | Purpurinbordeaux | orange | — | Bayer, D.R.P. 60855 | — |
| 1,2,5,6 | Rufiopin | orange | 316—318° | Putambeker u. Adams, Am. Soc. 49, 486<br>Liebermann u. Chojnacki, A. 162, 323 | 237—238° |
| 1,2,5,8 | Chinalizarin, Alizarinbordeaux | dunkelrot | > 275° | Liebermann u. Wense, A. 240, 301 | 201° |
| 1,2,6,7 | — | bräunlich orange | > 330° | Bistrzycki u. Krauer, Helv. 6, 750<br>Jacobson u. Adams, Am. Soc. 47, 2011 | — |
| 1,2,7,8 | — | orange | 292° | Wölbling, B. 36, 2941 | 238—240° |
| 1,3,5,7 | Anthrachryson | gelb | > 360° | Noah, B. 19, 754 | 253° |
| 1,4,5,8 | — | braun | 246° | Frey, B. 45, 1361 | — |
| 1,2,4,x (?) | Oxypurpurin | braunrot | > 290° | Diehl, B. 11, 185 | > 240° |
| 1,8,x,x | Dioxychrysazin | dunkelrot | 217° | Schrobsdorff, B. 36, 2937 | 195° |
| 1,2,3,5,7 | — | rot | > 360° | Noah, B. 19, 751 | 229° |
| 1,2,3,5,6 oder 1,2,3,7,8 | — | — | — | Bentley u. Weizmann, Soc. 93, 438 | — |
| 1,2,4,5,8 | Alizarinpentacyanin, Alizarincyanin R | braun | —<br>— | Bayer, D.R.P. 66153. — Gattermann, J. pr. [2] 43, 250 | — |
| 1,2,3,5,6,7 | Rufigallussäure, Rufigallol | rot | 250° | Robiquet, A. 19, 204. — Löwe, J. pr. [1] 107, 298 | 266° |

| Schmelzpunkt des Permethyläthers | Schmelzpunkt des Peräthyläthers | Farbe der Lösung in Alkali | Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure | Wichtigere Darstellungsarten | Färbung auf Beizen: Tonerde | Chrom | Eisen | Prakt. brauchb. Beizfärbevermögen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 203—204° | — | rotviolett | rotviolett | 6, 2 + 6 | alizarinähnlich, bläulicher | | | + |
| 225—226° | — | purpurrot | rotviolett | 6, 2 + 6 | alizarinähnlich, gelblicher | | | + |
| 201° | — | violett | rotbraun | 6, 2 + 6 | alizarinähnlich, gelblicher | | | + |
| 157° | — | violett bis blau | karminrot | 6, 2 + 6 | alizarinähnlich, bräunlicher | | | + |
| — | — | rot | orange | 8 | — | — | — | — |
| — | — | violett | rotviolett | 6 | — | — | — | — |
| — | — | violettrot | violett | 1, 7 | — | — | — | — |
| — | — | rot | rot | 6 | alizarinähnlich | | | + |
| — | — | smaragdgrün | violett | 1 | anthragallolähnlich | | | + |
| — | — | smaragdgrün | braungelb | 1 | anthragallolähnlich | | | + |
| — | — | gelborange | bläulichrot | 6 | zinnoberrot | braun | schwarz | + |
| — | — | blaurot | kirschrot | 6 | blauschwarzes Rot | violettbraun | schwarz | + |
| — | — | — | — | 6 | purpurinähnlich, bläulicher | | | + |
| — | — | violettrot | violettrot | 1, 2 | alizarinähnlich, bräunlicher | | | + |
| — | — | rotviolett | blauviolett | 1, 6 | bordeauxrot | violettblau | — | + |
| 244—245° | — | violett | violettrot | 1 | braunrot | — | schwarz | + |
| 239° | | | | | | | | |
| — | — | blau | violettrot | 2 | rot | karminrot | — | + |
| 238° | — | gelbrot | rot | 1 | — | — | — | — |
| 317° | — | kornblumenblau | grünblau | 3, 4, 5, 6 | schwach violett | schwach blau | — | — |
| — | — | braunrot | — | 3 + 6 | — | — | — | — |
| — | — | karminrot | karminrot | 3 | — | — | — | + |
| — | — | grün | braunrot | 1 | rufigallolähnlich | | | + |
| — | — | — | — | 1 | — | — | — | + |
| — | — | blaustichig violett | blau | 6 | violett | blau | — | + |
| 245° | 140° | violett | rot | 1 | bläulichrot | — | violettschwarz | + |

| Stellung der Hydroxyl-gruppen | Name | Farbe | Schmelz-punkt | Autoren (bes. zur Schmelzpunkts-angabe) | Schmelz-punkt des Peracetats |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,2,4,5,6,8 | Anthracenblau WR | braun | — | Bayer, D.R.P. 66153 | — |
| 1,2,4,5,7,8 | Alizarinhexa-cyanin | — | — | Bayer, D.R.P. 66153 | — |
| 1,2,3,4,5,6,7 | — | — | — | Bayer, D.R.P. 62531 | — |
| 1,2,3,4,5,6,7,8 | — | braunrot | — | v. Georgievics, M. 32, 347 | Zers. ca. 200° |

Das Anthracenblau sowie die Alizarincyanine sind billiger und von besserem Egalisierungsvermögen als Alizarinblau. In der Praxis wird man es übrigens kaum mit einheitlichen Verbindungen zu tun haben. Hervorzuheben sind noch die Handelsmarken **Anthracenblau WG, WB, WGG,** sowie das sehr billige **Anthracendunkelblau** (Bayer).

**Rufigallussäure**[1]), das erste synthetisch dargestellte Anthracenderivat, wird auch heute noch durch Kondensation zweier Moleküle Gallussäure gewonnen:




Sie färbt ähnlich dem Anthragallol, aber unreiner und schwächer; der Unterschied schwindet jedoch beim Färben aus wäßrigen Pyridinlösungen. Als Farbstoff ist sie von geringem Wert.

## 13. Homologe Oxy-anthrachinone.

Ihre Darstellung kann nach den kernsynthetischen Methoden erfolgen, die im Kapitel „Kernsynthesen" (S. 228—252) eingehend beschrieben sind. Dort sind auch die speziellen Fälle der Synthesen methylierter Oxy-anthrachinone zusammengestellt.

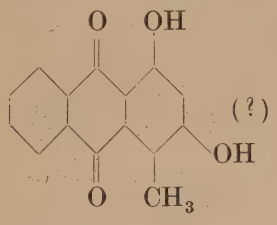
Farbstoffe von Bedeutung finden sich nur wenige unter den homologen Oxy-anthrachinonen, doch besitzen einige von ihnen Interesse wegen ihres natürlichen Vorkommens oder ihrer nahen Beziehungen zu Naturprodukten und wegen ihrer *physiologischen* (purgierenden) Wirkung. Sie herrschen besonders in den sogenannten *Anthraglucosiddrogen* (Senna, Rhabarber, Frangula) vor, und zwar finden sie sich in ihnen teils als Anthrachinonderivate, teils als Reduktionsprodukte, frei oder in Form von Methyläthern und Glykosiden.

[1]) Robiquet, A. **19**, 204 (1836). — Löwe, J. pr. [1] **107**, (1869). — Jaffé, B. **3**, 694 (1870). — Schiff, A. **163**, 218 (1872). — Klobukowski und Nölting, B. **8**, 931 (1875). — Klobukowski, B. **9**, 1256 (1876); **10**, 882 (1877). — Liebermann und Jellinek, B. **21**, 1171 (1888).

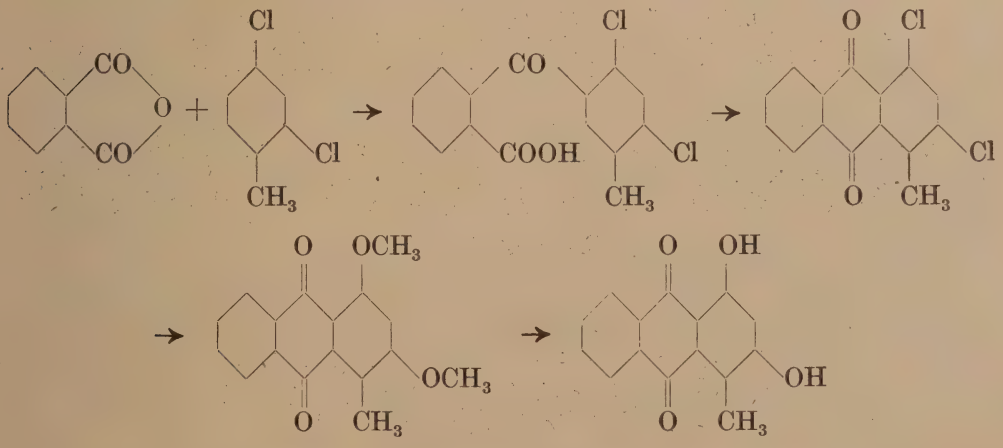
| Schmelzpunkt des Permethyläthers | Schmelzpunkt des Peräthyläthers | Farbe der Lösung in Alkali | Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure | Wichtigere Darstellungsarten | Färbung auf Beizen: Tonerde | Chrom | Eisen | Prakt. brauchb. Beizfärbevermögen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | violett | blaurot bis blauviolett | 4, 6 | — | rötlichblau | — | + |
| — | — | grünlichblau | blau | 6 | — | grünlichblau | — | + |
| — | — | — | violett | 6 | — | bordeauxbraun | — | + |
| — | — | — | blau | 6 | zwischen den Tönen von Anthracenblau und 1,2,3,4-Tetraoxy-anthrach. | | | — |

### Besonderes.

**Rubiadin**[1]), *2-* oder *4-Methyl-purpuroxanthin*:




findet sich in Form eines Glykosids im Krapp. Ein Monomethyläther des Rubiadins kommt in Morus longiflora vor[2]). Stouder und Adams[3]) synthetisierten neuerdings 4-Methyl-purpuroxanthin auf folgendem Wege:



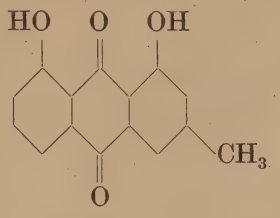

und finden es verschieden von Rubiadin, während seinerzeit Schunck und Marchlewski auch das 2-Methyl-purpuroxanthin zwar sehr ähnlich, aber doch etwas verschieden von Rubiadin fanden.

---

[1]) Schunck und Marchlewski, Soc. **63**, 973 (1893); **65**, 183 (1894).
[2]) Barrowcliff und Tutin, Soc. **91**, 1912 (1907).
[3]) Stouder und Adams, Am. Soc. **49**, 2043 (1927).

NO2
CO
CO
O
OH
CH3
COOH
NH2
HO
Chrysophansäure

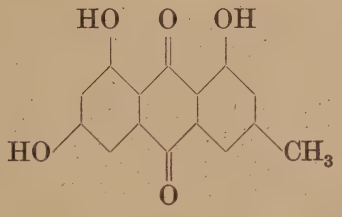
**Chrysophansäure, Chrysophanol,** *3-Methyl-chrysazin*:




kommt frei und glykosidisch gebunden in Rheum-, Rumex- und Frangulaarten vor. Ihre Konstitution als die eines Dioxy-methyl-anthrachinons wurde von Liebermann und O. Fischer[1]) erkannt. Die Stellung der Substinenten[2]) bewiesen Léger[3]) sowie Oesterle[4]), und Eder und Widmer[5]) führten die Synthese auf folgendem Wege aus (siehe nebenstehendes Schema).

Chrysophansäure ist auch leicht durch Luftoxydation alkalischer Lösungen von *Chrysarobin*[6]) zu erhalten, das sich aus Araroba- oder Goapulver (Ausscheidungen in den Stammhöhlen von Andira-Arten) gewinnen läßt. Ob reine Chrysophansäure tatsächlich purgierend wirkt, steht noch dahin. Jedenfalls ist ihre Wirkung schwächer als die der Emodine.

**Emodin, Frangula-Emodin, Rheum-Emodin, Cascara-Emodin,** *6-Oxy-3-methyl-chrysazin*:




kommt frei und als Glykosid *Frangulin* in Frangulaarten, als Glykosid *Polygonin* in Polygonumarten und größtenteils glykosidisch in Rheumarten vor. Die Synthese des Emodins gelang Eder und Widmer[7]) sowie Jacobson und Adams[8]). Die erstgenannten Autoren gingen auf folgende Weise vor:

---

[1]) Liebermann, A. Spl. **7**, 257 (1870). — Liebermann und O. Fischer, B. **8** 1104 (1875); A. **183**, 171 (1876).

[2]) O. Fischer, J. pr. [2] **79**, 557, 560 (1909). — Petersen, B. **4**, 304 (1871). — Liebermann und v. Kostanecki, B. **19**, 2329 (1886); A. **240**, 295 (1887). — Liebermann, A. **310**, 365 (1900).

[3]) Léger, C. r. **153**, 141 (1911); **154**, 281 (1912).

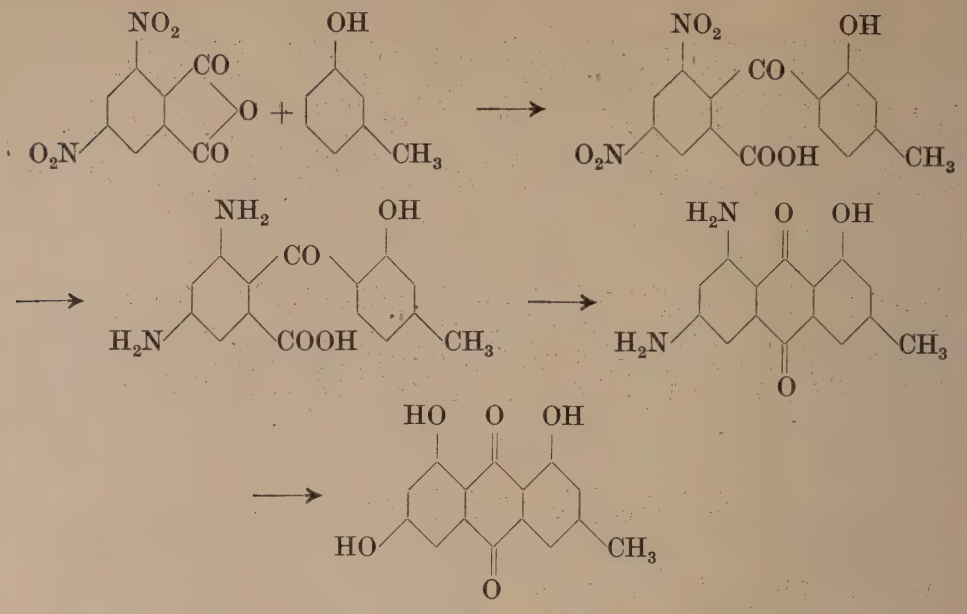
[4]) Oesterle, Arch. d. Pharmacie **250**, 301 (1912); Schweizer Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **49**, 661 (1911).

[5]) Eder und Widmer, Helv. **5**, 3 (1922); **6**, 419 (1923). — Eder, D.R.P. 397316 (1922); Frdl. **14**, 1446.

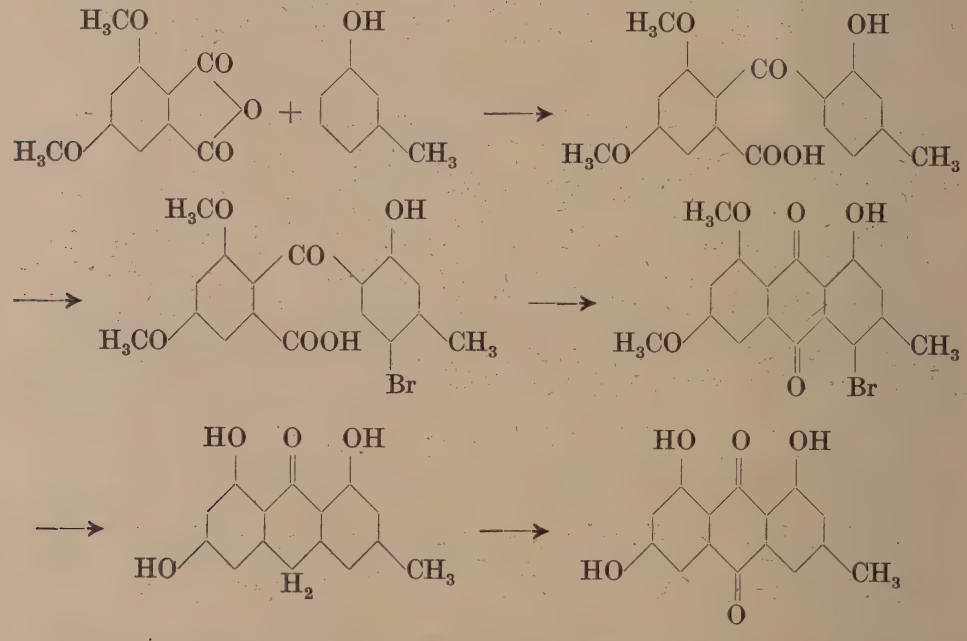
[6]) Liebermann und Seidler, B. **11**, 1606 (1878); A. **212**, 31, 36 (1882). — Jowett und Potter, Soc. **81**, 1580 (1902). — Hesse, A. **309**, 61 (1899). — Tschirch und Heuberger, Arch. d. Pharmacie **240**, 606 (1887).

[7]) Eder und Widmer, Helv. **6**, 966 (1923). — Eder, D.R.P. 397316 (1922); Frdl. **14**, 1446.

[8]) Jacobson und Adams, Am. Soc. **46**, 1316 (1924).



während Jacobson und Adams folgenden Weg einschlugen:



Die Bromierung der Ketonsäure erwies sich als notwendig, um den Ringschluß zum Anthrachinon in praktisch brauchbarer Ausbeute durchführen zu können.

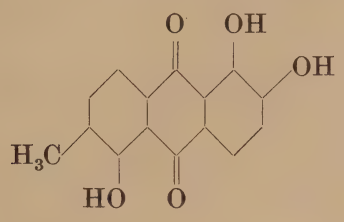
Der 3-Monomethyläther[1]) des Emodins, *Physcion* genannt, ist als Begleiter der Chrysophansäure ziemlich verbreitet. Lange Zeit hielt man das

[1]) Eder und Hauser, Helv. 8, 140 (1325).

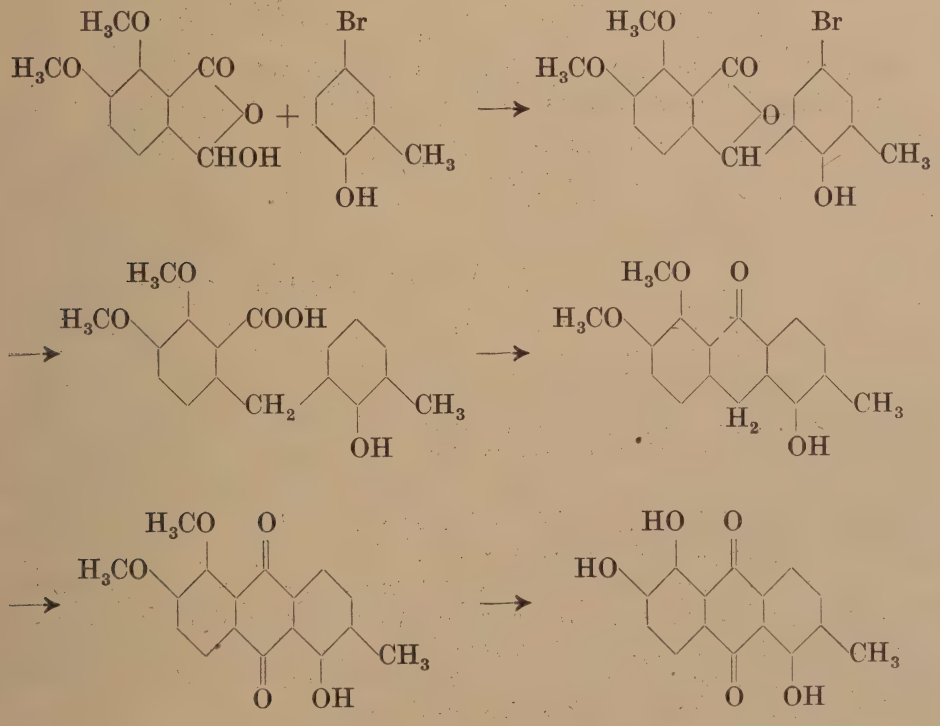
Gemisch beider für einen einheitlichen Körper[1]). Emodin kann leicht zur Carbonsäure, der Emodinsäure oxydiert werden[2]).

Mehrere mit Emodin isomere Trioxy-methyl-anthrachinone kommen in verschiedenen Pflanzen vor. Unter ihnen ist

**Morindon,** *1,2,5-Trioxy-6-methyl-anthrachinon*:



hervorzuheben, das sich als Glykosid *Morindin* in Morinda citrifolia findet. Seine Synthese haben Jacobson und Adams[3]), sowie Bhattacharya und Simonsen[4]) unlängst ausgeführt. Jacobson und Adams erzwangen den Angriff der Opiansäure in *o*-Stellung zum Hydroxyl durch Verwendung *p*-bromierten *o*-Kresols:



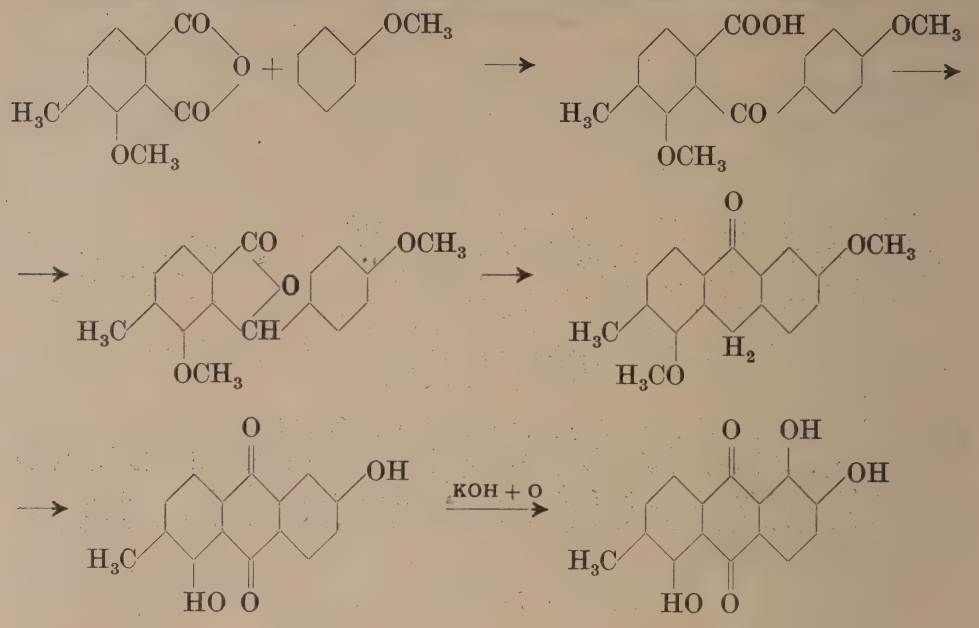
[1]) Oesterle und Johann, Arch. d. Pharmacie **248**, 484 (1910).

[2]) O. Fischer, Falco und Groß, J. pr. [2] **84**, 369 (1911). — Eder und Hauser, Helv. **8**, 126 (1925).

[3]) Jacobson und Adams, Am. Soc. **47**, 283 (1925). — Vgl. Simonsen, Soc. **113**, 766 (1918).

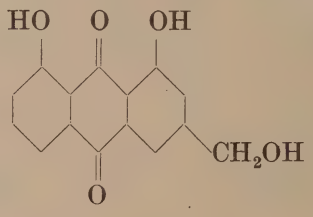
[4]) Bhattacharya und Simonsen, Journ. Indian Inst. Science **10**, A 6 (1927).

Simonsen nimmt die hydroxylierende Kalischmelze zu Hilfe:




Morindon wird in Indien noch zum Färben benutzt.

**Aloe-Emodin, Senna-Emodin,** *3-Oxymethyl-chrysazin*:




dessen Konstitution Léger[1]) sowie Oesterle[2]) erwiesen, kommt in Aloe, dem eingetrockneten Saft von Aloearten vor. Sein durch Nitrieren von Aloe erhältliches Tetranitroderivat, die *Aloetinsäure*, liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure die sog. *Chrysamminsäure*, Tetranitro-chrysazin, aus dem durch Reduktion und Eliminierung der Aminogruppen mit Hilfe der Diazoreaktion Chrysazin erhalten werden kann[3]).

Derivate von Oxy-anthrachinonhomologen sind, wie neuere Forschungen zeigten, die drei nahe verwandten Farbstoffe Carminsäure, Kermessäure und Laccainsäure. Die Aufklärung der Konstitution der beiden ersten hat große Schwierigkeiten verursacht und ist erst in allerletzter Zeit durch die schönen Arbeiten von Dimroth[4]) und seinen Mitarbeitern gelungen.

---

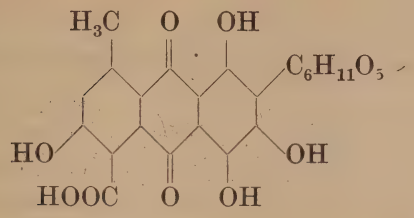
[1]) Léger, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **4**, 241 (1911).

[2]) Oesterle, Arch. der Pharm. **250**, 301 (1912).

[3]) Oesterle und Riat, Arch. d. Pharm. **247**, 416 (1909).

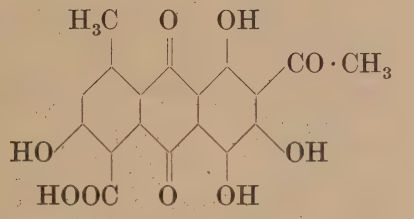
[4]) Dimroth, B. **43**, 1387 (1910); A. **399**, 1 (1913). — Dimroth und Scheurer, A. **399**, 43 (1913). — Dimroth und Fick, A. **411**, 315 (1916). — Dimroth und Kämmerer, B. **53**, 471 (1920).

**Carminsäure**[1])




ist der Hauptbestandteil des *Carmins*, des Farbstoffes der Cochenille, die von der auf Opuntiaarten lebenden Schildlaus Coccus cacti stammt. Die Cochenille besitzt für die Woll- und Seidenfärberei gewisse Bedeutung, die freilich gegen früher stark zurückgegangen ist. Wichtig ist ihr auf Wolle herrlich scharlachroter Zinnlack und ihr Tonerdelack. Letzterer, der feurig rote „Carminlack", auch kurz „Carmin" genannt, wird auch in Substanz durch Fällen des Cochenilleextraktes mit Alaun und Soda hergestellt und dient als geschätzte Malerfarbe.

**Kermessäure** [2])




der wesentliche Bestandteil des Kermes, stammt von Schildläusen, die auf der Kermeseiche (Quercus coccifera) und der Steineiche (Ilex) leben. Die Kenntnis des Kermesfarbstoffes ist uralt wie die des antiken Purpurs. Der Kermesfarbstoff hat auch als Ersatz für den allerdings echteren Purpur gedient.

**Laccainsäure**[3]) ist der färbende Bestandteil des als *Lac-dye* oder *Laclac* bezeichneten Farbstoffes, der seinen Ursprung der auf einer Reihe vorderindischer Bäume, besonders Butea frondosa, lebenden Lackschildlaus (Tachardia lacca, früher Coccus lacca) verdankt. Ein wichtiger Bestandteil des Gummilacks ist das Harz, das nach dem Stich der Schildläuse aus dem Zweige fließt und die Tiere umhüllt. Stocklack heißt der Lack samt den Zweigen, Körnerlack der von ihnen abgetrennte Lack, Schellack endlich das vom Farbstoff und Verunreinigungen befreite Harz.

Die Konstitution der Laccainsäure ist noch unbekannt; ihre Zugehörigkeit zur Anthracenreihe erwiesen Tschirch und Lüdy. Dimroth nimmt in ihr zwei Hydroxyl- und zwei Carboxylgruppen an.

Auf Beizen färbt Laccainsäure ziemlich stumpf, prachtvoll orangerot dagegen auf ungebeizter Seide oder Wolle. Lac-lac, ein Kalk-Tonerdelack der Säure, ist nicht mehr im Handel.

---

[1]) Hlasiwetz und Grabowski, A. **141**, 329 (1867). — Liebermann und Voswinckel, B. **30**, 1731 (1897). — v. Miller und Rhode, B. **30**, 1759 (1897). — Liebermann, Höring und Wildermann, B. **33**, 149 (1900). — Dimroth, B. **42**, 1611, 1735 (1909); A. **399**, 1 (1913). — Dimroth und Kämmerer, B. **53**, 471 (1920).

[2]) Dimroth, B. **43**, 1387 (1910). — Dimroth und Scheurer, A. **399**, 43 (1913). — Dimroth und Fick, A. **411**, 315 (1916).

[3]) R. E. Schmidt, B. **20**, 1285 (1887). — Dimroth und Goldschmidt, A. **399**, 62 (1913). — Tschirch und Lüdy, Helv. **6**, 994 (1923).

Tabelle 41.

| Stellung der Hydroxyl-gruppen | Stellung der Methyl-gruppen | Schmelzpunkt | Farbe | Farbe der Lösung in Alkali | Farbe der Lösung in $H_2SO_4$ | Schmelzpunkt des Permethyl-Ä. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 180° 184—185° | orangegelb | blaurot | orangerot | — |
| 1 | 3 | 178° | gelb | blaurot | — | — |
| 1 | 4 | 169—170° 175° | rötlichgelb | rot | orangegelb | 170—171° |
| 1 | 2,4 | 173—175° | — | — | — | 176—177° |
| 2 | 1 | > 300° | gelb | rotviolett | — | 184° |
| 2 | 3 | 260—262° (Zers.) | goldgelb | rotbraun | — | — |
| 2 | 4 | 299—300° | — | orange | bräunlich-orange | — |
| 1,2 | 3 | 250—252° | orangegelb | blauviolett | — | — |
| 1,2 | 4 | 224° | gelb | — | — | — |
| 1,2 | 6 oder 7 | 216° | orange | — | — | — |
| 1,3 | 2 | 290° | orange | — | — | — |
| 1,3 | 4 | 251° | schwachgelb | — | — | 162° |
| Rubiadin | | 235° | gelb | rot | — | 181° |
| 1,3 | 5 | — | orange | — | — | — |
| 1,3 | 6 | 269° 267° | gelb | — | — | — |
| 1,3 | 7 | — | — | — | — | — |
| 1,3 | 8 | 246° | orange | rot | — | — |
| 1,4 | 2 | 160° | rot | — | — | — |
| 1,4 | 6 | 175° | orange | violettrot | rosarot | |

[1]) 1: Natürlich vorkommend. 2: Synthese aus aromatischen Carbonsäuren. 3: Phthalüber Benzylbenzoesäure. 6: Aus anderen Anthrachinonderivaten.

## Oxy-methyl-anthrachinone.

| Darstellung[1]) | Autor |
|---|---|
| 6: aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon | Roemer u. Link, B. **16**, 700 |
| 4: aus Phthalanhydrid und *o*-Kresol | Bentley, Gardner u. Weizmann, Soc. **91**, 1635 |
| 4: aus Phthalanhydrid und *m*-Kresol | Bentley, Gardner u. Weizmann, Soc. **91**, 1636 |
| 3: aus Phthalanhydrid und *p*-Kresol | Birukow, B. **20**, 2069 |
| | Bentley, Gardner u. Weizmann, Soc. **91**, 1637 |
| 4: aus Phthalanhydrid und *m*-4-Xylenol | Bentley, Gardner u. Weizmann, Soc. **91**, 1637 |
| 4: aus Phthalanhydrid und *o*-Kresoläther | Bentley, Gardner u. Weizmann, Soc. **91**, 1631 |
| 3: aus Phthalanhydrid und *o*-Kresol | Baeyer u. Fraude, A. **202**, 163 |
| 5: aus Phthalanhydrid und *m*-Kresol | Bistrzycki u. Yssel de Schepper, B. **31**, 2795 |
| 6: aus 3-Oxy bzw. Sulfo-2-methyl-anthrachinon | O. Fischer, B. **8**, 676 |
| | Fraude, B. **12**, 241 |
| 3: aus Phthalanhydrid und Methyl-veratrol | Perkin u. Weizmann, Soc. **89**, 1660 |
| 3: aus 4-Methyl-phthalanhydrid und Brenzcatechin | v. Niementowski, B. **33**, 1631 |
| 2: aus 3,5-Dioxy-4-methyl-benzoesäure und Benzoesäure | Schunck u. Marchlewski, Soc. **65**, 183 |
| 4: aus Phthalanhydrid und 2,4-Dichlor-toluol | Stouder u. Adams, Am. Soc. **49**, 2043 |
| 1: als Glykosid | Schunck u. Marchlewski, Soc. **63**, 973; **65**, 183 |
| | Barrowcliff u. Tutin, Soc. **91**, 1912 |
| 2: aus 3,5-Dioxy-benzoesäure und *m*-Toluylsäure | Schunck u. Marchlewski, Soc. **69**, 70 |
| 1: in Morinda umbellata | Perkin und Hummel, Soc. **65**, 863 |
| 2: aus 3,5-Dioxy-benzoesäure und *p*-Toluylsäure | Marchlewski, Soc. **63**, 1142 |
| 2: aus 3,5-Dioxy-benzoesäure und *p*-Toluylsäure | Marchlewski, Soc. **63**, 1142 |
| 2: aus 3,5-Dioxy-benzoesäure und *o*-Toluylsäure | Schunck u. Marchlewski, Soc. **69**, 70 |
| 3: aus Phthalanhydrid und Methyl-hydrochinon | Nietzki, B. **10**, 2012 |
| 3: aus 4-Methyl-phthalanhydrid und Hydrochinon | v. Niementowski, B. **33**, 1634 |

säuresynthese, direkt. 4: Phthalsäuresynthese, über Ketonsäure. 5: Phthalsäuresynthese,

Fortsetzung

| Stellung der Hydroxyl-gruppen | Stellung der Methyl-gruppen | Schmelzpunkt | Farbe | Farbe der Lösung in Alkali | Farbe der Lösung in $H_2SO_4$ | Schmelzpunkt des Permethyl-Ä. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,6 oder 1,7 | 3 | 284° | gelb | orangerot | dunkelrot | — |
| 1,6 oder 1,7 | 4 | 244—246° | gelb | orangerot | — | 141° |
| 1,8 (Chrysophansäure) | 3 | 196° | goldgelb | dunkelrot | tiefrot | 195° |
| 2,3 | 6 | 320—340° (Zers.) | gelb | — | — | — |
| 1,2,3 | 6 | 275° | orangerot | — | — | — |
| 1,2,3 | 8 | 297—298° (Zers.) | goldgelb bis orangerot | violett | rot | — |
| 1,2,5 (Morindon) | 6 | 281—282° (korr.) | orangerot | blauviolett | blauviolett | 229° |
| 1,2,5 | 8 | 301° (Zers.) | rot | — | — | — |
| 1,2,5 oder 1,2,8 | 8 bzw. 5 | — | braungelb | rotviolett | violett | — |
| 1,2,6 | 7 | 318—320° | rotbraun | bräunlich-rot | bräunlich-rot | 218° |
| 1,2,6 | 8 | > 330° | braun | bräunlich-rot | bräunlich-rot | 197° |
| 1,4,6 | 8 | 260° | rot | — | — | — |
| 1,3,8 (Rheum-Emodin, Frangula-Emodin) | 6 | 256—257° 257° 262° | orangerot | rot | rot | 225° |
| 1,5,8 | 2 | subl. | rot | rot | blaurot | — |
| 1,5,8 | 3 | 227° | rot | blau | blaurot | — |
| 1,5,8 | 4 | 276—278° | rot | blaurot | blauviolett | — |
| 2,5,8 | 1 | 270° | dunkelrot | bläulichrot | bläulichrot | — |
| 1,2,4,6 | 8 | — | hellrot | rot | bläulichrot | — |
| 1,3,5,7 | 4,8 | > 360° | bronze-glänzend | gelbrot | fuchsinrot | — |
| 1,4,5,8 | 2,6 | > 300° unscharf | carminrot | blaugrün | — | — |

**Alkannin**, aus der Wurzel von Alkanna tinctoria, ist wahrscheinlich auch ein Dioxy-methyl-anthrachinon. Man benutzt es viel zum Rotfärben von Ölen, Fetten, Salben, Firnissen u. dgl.

von Tabelle 41.

| Darstellung | Autor |
|---|---|
| 4: aus 4-Oxy phthalanhydrid und *m*-Kresol | Bentley, Gardner u. Weizmann, Soc. **91**, 1638 |
| 4: aus 4-Oxy-phthalanhydrid und *p*-Kresol | Bentley, Gardner u. Weizmann, Soc. **31**, 1634 |
| 1: in vielen Rheum- und Rumex-Arten | Oesterle, Arch. d. Pharm. **243**, 438 |
| 4: aus 3-Nitro-phthalanhydrid u. *m*-Kresol | Eder u. Widmer, Helv. **5**, 3 |
| 3: aus 4-Methyl-phthalanhydrid und Brenzcatechin | v. Niementowski, B. **33**, 1631 |
| 2: aus Gallussäure und *p*-Toluylsäure | Cahn, B. **19**, 2335 |
| 2: aus Gallussäure und *o*-Toluylsäure | Cahn, B. **19**, 2334 |
| 1: in Morinda umbellata | Perkin u. Hummel, Soc. **65**, 855 |
| 5: aus Opiansäure und *p*-Brom-*o*-kresol | Jacobson u. Adams, Am. Soc. **47**, 283 |
| 5: aus Opiansäure und *p*-Kresol | Jacobson u. Adams, Am. Soc. **47**, 2011 |
| 3: aus Dimethoxy-phthalsäure und *p*-Kresol | Liebermann u. v. Kostanecki, A. **240**, 304 |
| 5: aus Hemipinanhydrid und *m*-Kresoläther | Bistrzycki u. Krauer, Helv. **6**, 759 |
| 5: aus Hemipinanhydrid und *o*-Kresoläther | Bistrzycki u. Krauer, Helv. **6**, 764 |
| 6: aus Kermessäure | Dimroth u. Fick, A. **411**, 330 |
| 3: aus *β*-Coccinsäureanhydrid und Hydrochinon-diacetat | |
| 5: aus 3,5-Dimethoxy-phthalanhydrid und *m*-Kresol | Jacobson u. Adams, Am. Soc. **46**, 1312 |
| 5: aus Dinitro-phthalanhydrid und *m*-Kresol | Eder u. Widmer, Helv. **6**, 966 |
| 1: in Rheum- und Rhamnus-Arten | Liebermann u. Waldstein, B. **9**, 1777 |
| | Gilson, Pharmaceut. Zentralhalle **39**, 847 |
| 4: aus 3,6-Dimethoxy-phthalanhydrid und *o*-Kresol | Graves u. Adams, Am. Soc. **45**, 2439 |
| 4: aus 3,6-Dimethoxy-phthalanhydrid und *m*-Kresol | Graves u. Adams, Am. Soc. **45**, 2439 |
| 4: aus 3,6-Dimethoxy-phthalanhydrid und *p*-Kresol | Graves u. Adams, Am. Soc. **45**, 2439 |
| | Gardner u. Adams, Am. Soc. **45**, 2455 |
| 4: aus 3,6-Dimethoxy-phthalanhydrid und *o*-Kresol-methyläther | Gardner u. Adams, Am. Soc. **45**, 2455 |
| 3: aus *β*-Coccinsäure-anhydrid und Oxy-hydrochinon | Dimroth u. Fick, A. **411**, 325 |
| 2: aus 3,5-Dioxy-2-methyl-benzoesäure | Liebermann u. v. Kostanecki, A. **240**, 280 |
| 2: aus 2,5-Dioxy-4-methyl-benzoesäure | Brunner, M. **2**, 465 |
| | Flumiani, M. **45**, 43 |

**Erythrolaccin,** dem der Schellack seine eigentümliche Farbe verdankt, scheint ein Tetraoxy-methyl-anthrachinon zu sein.

## 14. Halogen-oxy-anthrachinone.

### a) Darstellung.

Ihre Darstellungsweisen schließen sich meist eng an die der einfachen Halogen-anthrachinone an.

1. Eine Reihe von Halogen-oxy-anthrachinonen sind durch *Phthalsäuresynthese* über die Benzoylbenzoesäuren dargestellt worden (vgl. S. 244, 245) Es wurden kondensiert:

Phthalanhydrid mit *p*-Chlorphenol, 2,4-Dichlor-phenol und *p*-Chlor-*m*-kresol[1]);

3-Chlor-phthalanhydrid mit Hydrochinon[2]);

3,6-Dichlor-phthalanhydrid mit den drei Kresoläthern, Hydrochinon, α-Naphthol und 1,5-Dioxy-naphthalin[3])

4,5-Dichlor-phthalanhydrid mit Hydrochinon[4]) und *p*-Chlor-*m*-Kresol[5]);

Tetrachlor-phthalanhydrid mit Hydrochinon[6]) und α-Naphthol[7]).

2. Die *Halogenierung* von Oxy-anthrachinonen ist in zahlreichen Fällen mit Erfolg ausgeführt worden. Man halogeniert entweder

a) in *saurer* (essig- oder schwefelsaurer) wäßriger Suspension mit Brom oder nascierendem Chlor bei Temperaturen bis 140°, oder

b) in *alkalischer* Lösung mit Hypochlorit bei ca. 40°, oder

c) in *organischen* Medien, wie, z. B. siedendem Eisessig oder Pyridin, mit molekularen oder nascierendem Halogen, oder

d) mit Brom ohne Lösungsmittel, oder

e) mit Sulfurylchlorid in Nitrobenzol bei Wasserbadtemperatur.

**a)** Die erstgenannte Methode besitzt die größte Bedeutung. Je nach der Leichtigkeit, mit der das Halogen aufgenommen wird, arbeitet man in Wasser oder *verdünnten Säuren* von steigender Konzentration und dementsprechend steigendem Siedepunkt (bis 140°). Die α-Oxyverbindungen lassen sich bei 100° (Bayer), nach anderen Angaben (Wed.) nur oberhalb 100°, besser jedenfalls auf letzte Weise, chlorieren, wobei fast ausschließlich die wertvollen *p*-Derivate entstehen. 1-Oxy-anthrachinon gibt so 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon[8]), Anthrarufin (bei 140°) 4-Mono- und 4,8-Dichlor-anthrarufin[9]), Chrysazin (bei 125°) 4,5-Dichlor-chrysazin[10]).

β-Oxy-anthrachinone werden in wäßriger Lösung mit größter Leichtigkeit schon in der Kälte bromiert, wobei Di- und Tribromderivate entstehen[11]), erfordern aber bei der Chlorierung auch erhöhte Temperaturen.

---

[1]) Ullmann, D.R.P. 282493 (1913); Frdl. 12, 427.

[2]) Höchst, D.R.P. 172105 (1904); Frdl. 8, 276.

[3]) Harrop, Norris und Weizmann, Soc. 95, 279 (1909). — Walsh und Weizmann, Soc. 97, 685 (1910). — Frey, B. 45, 1358 (1912).

[4]) Höchst, D.R.P. 172105 (1904); Frdl. 8, 276.

[5]) Ullmann, D.R.P. 282493 (1913); Frdl. 12, 427.

[6]) Hövermann, B. 47, 1210 (1914).

[7]) Harrop, Norris und Weizmann, Soc. 95, 279 (1909).

[8]) Bayer, D.R.P. 131403 (1901); Frdl. 6, 329. — Wed., D.R.P. 202770 (1907); Frdl. 9, 684.

[9]) Wed., D.R.P. 167743 (1904); Frdl. 8, 273. — Vgl. Bayer, D.R.P. 197082 (1907); Frdl. 9, 689.

[10]) Bayer, D.R.P. 127699 (1901); Frdl. 6, 328; vgl. 197082 (1907); Frdl. 9, 689. — Wed., D.R.P. 172300 (1905); Frdl. 8, 274.

[11]) Wed., D.R.P. 175663 (1901); Frdl. 8, 272.

Alizarin gibt in schwach saurer wäßriger Suspension beim Sieden 3-Chlor-alizarin[1]), Flavopurpurin ebenfalls ein Monochlorderivat[2]). Anthrapurpurin wird erst bei ca. 112° zu Monochlor-anthrapurpurin chloriert. Anthraflavinsäure soll bei 100° in Wasser praktisch kein Chlor aufnehmen, wogegen sie glatt ein Dichlorderivat bildet, wenn die Siedetemperatur durch Schwefelsäurezusatz auf 120° gesteigert wird[3]). Ob diese Dichlor-anthraflavinsäure mit der durch alkalische Chlorierung erhältlichen identisch ist, bleibt trotz gleicher Schmelzpunkte der Acetate und Benzoate zweifelhaft. In Calcium- und Magnesiumchloridlösungen ist das Ergebnis ein ganz anderes: es entsteht ein labiles Hexachlor-Additionsprodukt, das beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln eine Trichlor-anthraflavinsäure gibt[4]).

**b)** Die Chlorierung *in alkalischer Lösung* hat nur einen beschränkten Anwendungsbereich, weil viele Oxy-anthrachinone, vornehmlich die färbenden Oxy-anthrachinone wie Alizarin[5]), Purpurin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin u. a., aber auch, wenn auch weniger leicht, die nichtfärbenden $\alpha$-Oxy-anthrachinone durch Hypochlorite zum Teil schon in der Kälte zerstört werden. Allein die nichtfärbenden $\beta$-Oxy-anthrachinone bilden in alkalischer Lösung mit unterchloriger Säure Chlorsubstitutionsprodukte.

So gibt 2-Oxy-anthrachinon 1-Chlor-2-oxy-anthrachinon[6]), Anthraflavinsäure Dichlor-anthraflavinsäure, mit mehr Chlor auch ein Trichlorderivat, Isoanthraflavinsäure Dichlor-isoanthraflavinsäure[7]), 1,7-Dioxy-anthrachinon ein Monochlorderivat[8]). Überschüssiges Alkali soll die Bildung von Monochlorderivaten begünstigen.

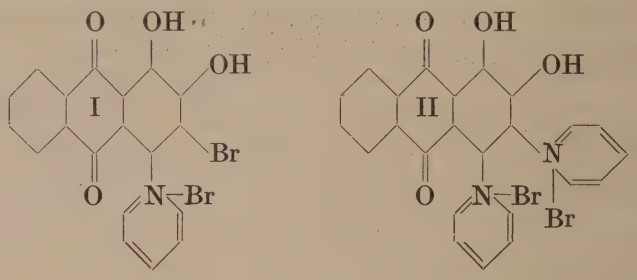
**c)** Besonders *in Eisessig* sind zahlreiche Halogenierungen ausgeführt worden, sie gehen aber bisweilen erst auf Zusatz von Natriumacetat glatt vonstatten[9]).

1-Oxy-anthrachinon gibt in heißem Eisessig mit molekularem oder nascierendem Brom (aus Natriumbromat und Bromwasserstoff) 4-Brom-1-oxy-anthrachinon[10]), mit mehr Brom auch 2,4-Dibrom-1-oxy-anthrachinon[11]), Alizarin liefert quantitativ 3-Bromalizarin, Chinizarin gibt mit Chlor oder Brom 2-Chlor- bzw. 2-Brom-chinizarin[12]), Anthrarufin in siedendem Eisessig mit Chlor oder nascierendem Brom 4,8-Dichlor- bzw. 4,8-Dibrom-anthrarufin[13]). Anthragallol gibt 4-Chlor- und 4-Brom-anthragallol[14]), Purpurin das 3-Brom-purpurin[15]), Flavopurpurin und Anthrapurpurin Dichlorderivate, Flavopurpurin auch ein Tribromderivat[16]).

---

[1]) Wed., D.R.P. 189937 (1903); Frdl. **9**, 685.
[2]) Wed., D.R.P. 189937 (1903); Frdl. **9**, 685.
[3]) Wed., D.R.P. 187685 (1903); Frdl. **9**, 686.
[4]) Wed., D.R.P. 179916 (1905); Frdl. **8**, 274; 181659 (1905); Frdl. **8**, 275.
[5]) Vgl. Scholl, B. **52**, 1829 (1919).
[6]) Decker und Laube, B. **39**, 113 (1906).
[7]) Wed., D.R.P. 152175 (1902); Frdl. **7**, 167.
[8]) Wed., D.R.P. 153194 (1903); Frdl. **7**, 169.
[9]) Fries und Schürmann, B. **52**, 2182 (1919).
[10]) Bayer, D.R.P. 131403 (1901); Frdl. **6**, 329.
[11]) Fries und Schürmann, B. **52**, 2182 (1919).
[12]) Bayer, D.R.P. 114199 (1899); Frdl. **6**, 366. — Liebermann und Riiber, B. **33**, 1658 (1900). [13]) Bayer, D.R.P. 127699 (1901); Frdl. **6**, 328.
[14]) Slama, C. **1899**, II, 966. [15]) Plath, B. **10**, 615 (1877).
[16]) Schunck und Roemer, B. **10**, 1823 (1877).

Die Bromierung der Oxy-anthrachinone *in Pyridin* haben Barnett und Cook[1]) untersucht. Sie erhielten aus solchen Oxy-anthrachinonen, die nicht zwei Hydroxyle in *o*- oder *p*-Stellung enthalten, Pyridinadditionsprodukte vom Brom-oxy-anthrachinonen, die schon mit Säuren in die Komponenten zerfallen. So gab 2-Oxy-anthrachinon schließlich 1,3-Dibrom-2-oxy-anthrachinon, Xanthopurpurin 2,4-Dibrom-xanthopurpurin. Anders verhalten sich Alizarin und Chinizarin. Ersteres gibt mit einem Mol Brom zwar nur 3-Brom-alizarin, mit zwei und drei Molen Brom aber 3-Brom-alizarin-4-pyridiniumbromid (I) bzw. Alizarin-3,4-bis-pyridiniumbromid (II):




Chinizarin gibt ein Bis-pyridiniumbromid; Anthragallol und Purpurin lieferten keine Pyridiniumverbindungen.

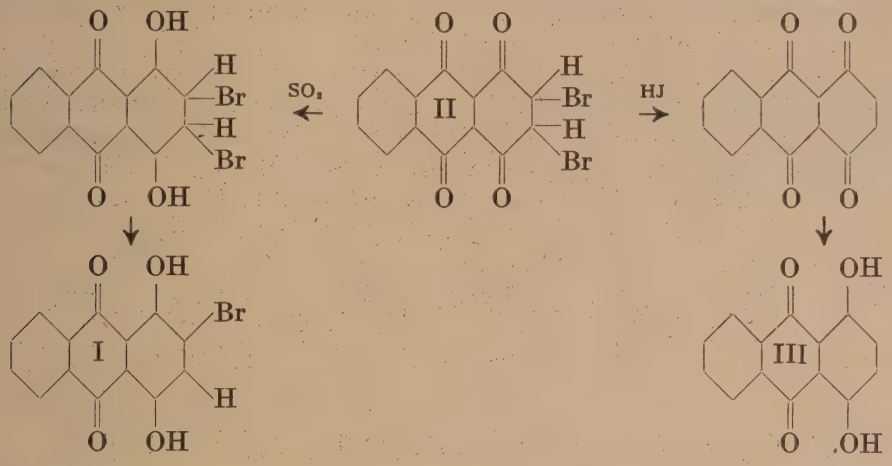
Auch in indifferenten Medien wie *Nitrobenzol* können Chlorierungen bei Zusatz[2]) säurebindender Mittel gut ausgeführt werden[3]), schließlich auch in fast wasserfreier Schwefelsäure.

**d)** Bromierungen mit unverdünntem (evtl. mit durch Schwefelkohlenstoff verdünntem) Brom sind besonders in der älteren Literatur oft beschrieben, doch wurde die Konstitution der Produkte nicht immer bestimmt. Alizarin gibt so, mit Brom und etwas Schwefelkohlenstoff auf 180—190° erhitzt, 3-Brom-alizarin[4]), mit Brom und etwas Jod bei 100° dagegen ein Dibrom-alizarin und bei 180° ein Tetrabrom-alizarin[5]). Aus Purpuroxanthin erhielt Plath schon in der Kälte 2,4-Dibrom-purpuroxanthin[6]). Läßt man auf Chinizarin Bromdämpfe wirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit Bisulfitlösung, so wird 2-Brom-chinizarin erhalten[7]); Erhitzen des Chinizarins mit Brom auf 100° führt zu 2,3-Dibrom-chinizarin[8]). Durch kurze Einwirkung von Brom auf Chrysazin erhielt Schrobsdorff ein Dibrom-chrysazin, durch Erhitzen mit Brom auf 150° ein Tetrabrom-chrysazin, aus Hystazarin unter gleichen Bedingungen nur ein Dibromderivat[9]). 3-Brom-purpurin entsteht aus Purpurin nicht nur in Eisessig, sondern auch durch Erhitzen mit Brom auf 150—200°[10]).

In der neueren Zeit haben Dimroth und Mitarbeiter[11]) ihr Augenmerk dem *Reaktionsmechanismus* der Bromierung des Chinizarins und des Alizarins

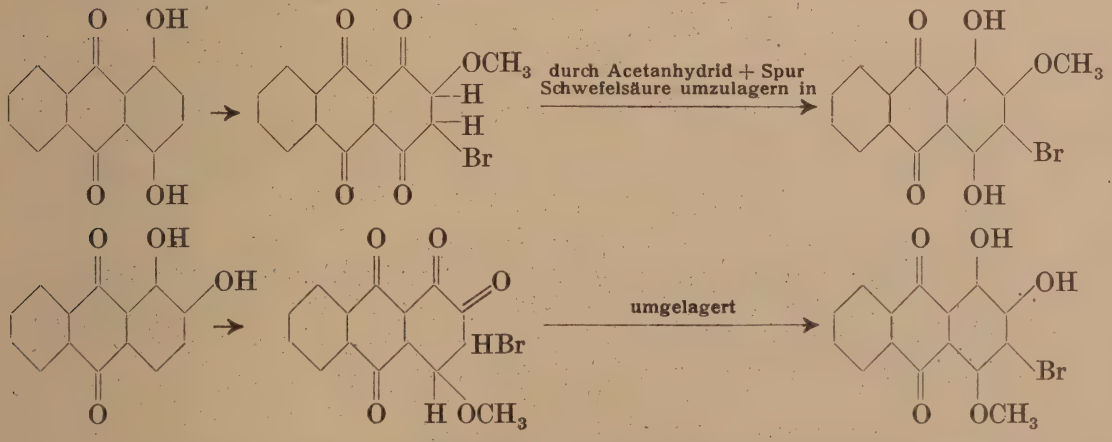
[1]) Barnett und Cook, Soc. **121**, 1376 (1922).
[2]) Atack und Robertson, E. P. 173805 (1920); C. **1922**, IV, 119.
[3]) Z. B.: Scottish Dyes Ltd., A. P. 1504165 (1923); C. **1926**, I, 499.
[4]) W. H. Perkin, Soc. **27**, 401 (1874). [5]) Diehl, B. **11**, 190 (1878).
[6]) Plath, B. **9**, 1205 (1876). — Heller, B. **28**, 314 (1895).
[7]) Bayer, D.R.P. 114199 (1899); Frdl. **6**, 366.
[8]) Liebermann und Riiber, B. **33**, 1658 (1900).
[9]) Schrobsdorff, B. **36**, 2937, 2939 (1903).
[10]) Schunck und Roemer, B. **10**, 554 (1877).
[11]) Dimroth, Schultze und Heinze, B. **54**, 3035 (1921).

zugewandt. Sie fanden, daß aus Chinizarin und Brom zunächst (bei 0°) ein lockeres Additionsprodukt entsteht, das von konzentrierter Brom-bromkaliumlösung zu Chinizarinchinon oxydiert wird. Mit Brom + Bromwasser entsteht Chinizarinchinon-dibromid (II), welches durch Jodwasserstoff wieder zu Chinizarin (III) reduziert, durch Schwefeldioxyd aber unter Reduktion und Abspaltung von Bromwasserstoff in 2-Brom-chinizarin (I) übergeführt wird:




Dimroth tritt dafür ein, daß derselbe Weg: Lockeres Additionsprodukt → Chinizarinchinon → Chinizarinchinon-dibromid → Bromchinizarin auch bei der Bromierung in Eisessig nicht nur begangen werden kann, sondern zum Teil auch begangen werden muß. Bei der Bromierung des Alizarins werden entsprechende Stufen durchlaufen.

Chinizarin und Alizarin wurden dann auch noch in Methylalkohol bromiert, wobei folgende Produkte entstehen:




In diesem Zusammenhang sei auch die Addition von Fluorwasserstoff an Chinizarinchinon unter Bildung von 2-Fluor-chinizarin erwähnt[1]).

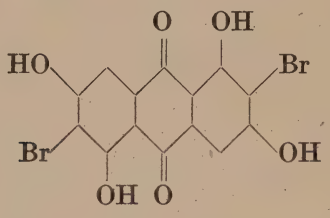
**e)** Eine sehr brauchbare Chlorierungsmethode ist die von Ullmann[2]) zuerst angewandte Methode des Erhitzens mit *Sulfurylchlorid in Nitrobenzol*,

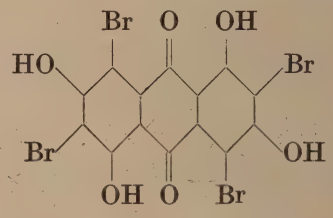
[1]) Dimroth und Hilcken, B. 54, 3056 (1921).
[2]) Ullmann, D.R.P. 282494 (1914); Frdl. 12, 426.

auch in Gegenwart von Jod. 1-Oxy-anthrachinon liefert dabei 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon und 2,4-Dichlor-1-oxy-anthrachinon, Anthrarufin das 4,8-Dichlor-anthrarufin.

3. Viele Oxy-anthrachinon-sulfosäuren tauschen in siedender wäßriger Lösung ihre Sulfogruppe glatt gegen Halogen, vor allem Brom aus, und es sind so manche Halogen-oxy-anthrachinone dargestellt worden, die durch direkte Halogenierung nicht zugänglich sind. Dabei kann natürlich auch weitere Halogenierung eintreten.

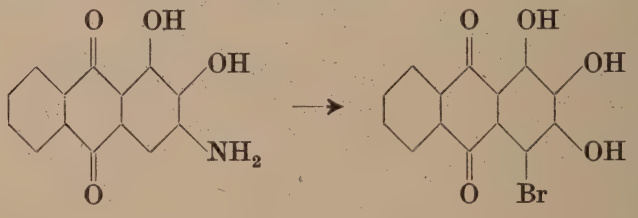
1-Oxy-anthrachinon-2-sulfosäure gibt so 2,4-Dibrom-1-oxy-anthrachinon[1]), Alizarin-3-sulfosäure glatt das 3-Chlor- oder Brom-alizarin[2]), Anthrarufin-2,6-disulfosäure 2,6-Dibrom-anthrarufin[3]), Chrysazin-2,7-disulfosäure ein Tetrabrom-chrysazin[4]), Anthrachryson-2,6-disulfosäure je nach der Brommenge 2,6-Dibrom-anthrachryson[5]) oder 2,4,6,8-Tetrabrom-anthrachryson[6]):




Anthrarufin- und Chrysazin-disulfosäure sollen jedoch in Wasser mit Brom selbst bei 140° keine Abspaltung der Sulfogruppen erleiden, sondern *p*-Dibrom-anthrarufin-disulfosäure bzw. das Chrysazinderivat liefern[7]).

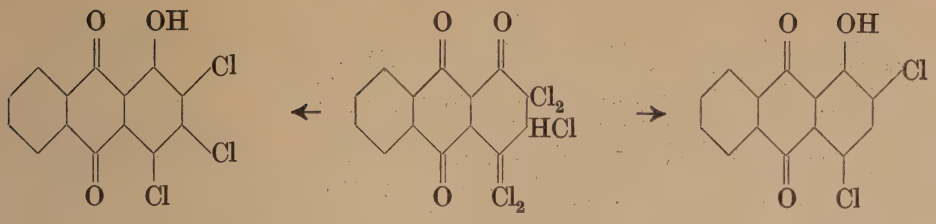
4. Gewisse Amino-oxy-anthrachinone wie 3-Amino-alizarin, 3-Amino-flavopurpurin und 3-Amino-anthrapurpurin tauschen bei geeigneter Behandlung mit Brom ihre Aminogruppe glatt gegen Hydroxyl aus, wobei gleichzeitig Brom in den Kern eingeführt wird[8]):



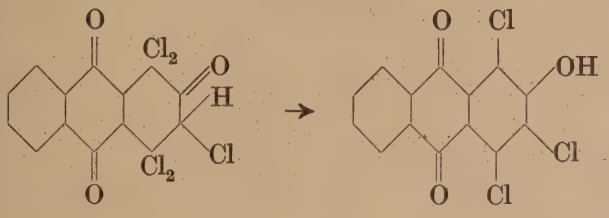

1-Amino-anthrachinon-chlorhydrat liefert nach Fries und Auffenberg[9]) bei der Chlorierung ein Produkt, das durch Reduktion in 2,4-Dichlor-1-oxy-anthrachinon übergeht, beim Erhitzen mit Ammoniumchlorid in Eisessig aber 2,3,4-Trichlor-1-oxy-anthrachinon liefert:

---

[1]) Bayer, D.R.P. 127532 (1900); Frdl. 6, 368.
[2]) Höchst, D.R.P. 77179 (1893); Frdl. 4, 330.
[3]) Bayer, D.R.P. 101806 (1898); Frdl. 5, 296.
[4]) Wölbling, B. 36, 2942 (1903).
[5]) Höchst, D.R.P. 78642 (1894); Frdl. 4, 331. — Vgl. Höchst, D.R.P. 97287; Frdl. 5, 272. [6]) Höchst, D.R.P. 155633 (1903); Frdl. 7, 173.
[7]) Bayer, D.R.P. 197082 (1907); Frdl. 9, 689.
[8]) Bayer, D.R.P. 126015 (1899); Frdl. 6, 331.
[9]) Fries und Auffenberg, B. 53, 23 (1920).



Das analoge Produkt aus 2-Amino-anthrachinon kann in 1,3,4-Trichlor-2-oxy-anthrachinon übergeführt werden[1]):



Mittels der Diazoreaktion können natürlich Halogen-amino-anthrachinon bequem in Halogen-oxy-anthrachinone verwandelt werden, und man hat auch besonders einige auf andere Weise nicht zugängliche Verbindungen wie 6-Chlor-1-oxy-anthrachinon[2]), 7-Chlor-1-oxy-anthrachinon[3]), 3-Chlor-2-oxy-anthrachinon[4]), 3-Brom-2-oxy-anthrachinon[5]) so dargestellt.

5. Bezüglich weiterer Darstellungs- und Bildungsweisen sowie Modifikationen der bereits geschilderten muß auf die Beispiele in der Literatur verwiesen werden[6]).

### b) Eigenschaften.

Von den Eigenschaften der Halogen-oxy-anthrachinone sei die gegenüber den Oxy-anthrachinonen oft beträchtlich erhöhte *Wasserlöslichkeit* erwähnt[7]). Interessant ist, daß 3-Brom-alizarin nicht nitrierbar ist, sondern in 3-Nitro-alizarin übergeht, während dieses wiederum mit Brom 3-Brom-alizarin liefert[8]).

Chlor-alizarine färben feuriger als Alizarin (Blaustich), sind aber wenig in Anwendung. Halogenieren der Rufigallussäure erhöht ihren Wert als Farbstoff bedeutend[9]).

---

[1]) Fries und Hartmann, B. **54**, 193 (1921).
[2]) Bad., D.R.P. 216280 (1908); Frdl. **9**, 770.
[3]) Bad., D.R.P. 216280 (1908); Frdl. **9**, 770.
[4]) Ciba, D.R.P. 148110 (1903); Frdl. **7**, 192.
[5]) Ciba, D.R.P. 148110 (1903); Frdl. **7**, 192.
[6]) Schunck und Roemer, B. **9**, 382 (1876). — Plath, B. **10**, 615 (1877). — Liebermann und Plath, B. **10**, 1619 (1877). — Baeyer, A. **202**, 136 (1882). — Diehl, B. **11**, 187—189 (1878). — Heller, B. **28**, 314 (1895). — Bad., D.R.P. 212470 (1908); Frdl. **9**, 768. — Bayer, D.R.P. 110768 (1898); 110769 (1898); Frdl. **5**, 286—289.
[7]) Höchst, D.R.P. 78642 (1894); Frdl. **4**, 331.
[8]) Barnett und Cook, Soc. **121**, 1376 (1922).
[9]) Bayer, D.R.P. 114263 (1899); Frdl. **6**, 332.

## Tabelle 42.

### Chlor-oxy-anthrachinone.

| Stellung der Chloratome | Stellung der Hydroxyle | Schmelzpunkt | Farbe | Farbe der Lösung in Alkali | Darstellung | Autor |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 1 | 194° | orangegelb | rot | Synthese | Ullmann, D.R.P. 282493 |
| | | 189° | | | Chlorierung (mit $SO_2Cl_2$) | Ullmann u. Conzetti, B. **53**, 828 |
| | | 186° | | | Chlorierung (in saurer Susp.) | Wed. D.R.P. 202770 |
| 6 | 1 | — | — | — | $NH_2 \rightarrow OH$ | Bad., D.R.P. 216280 |
| 7 | 1 | — | — | — | $NH_2 \rightarrow OH$ | Bad., D.R.P. 216880 |
| 2,4 | 1 | 242° | orangegelb | rot | Synthese | Ullmann u. Conzetti, B. **53**, 828 |
| 2,3,4 | 1 | 214° | orange | rot | Aus 1-Amino-anthrachinon | Fries u. Auffenberg, B. **53**, 23 |
| 1 | 2 | 226° (korr.) | gelb | rot | Chlorierung (in alkal. Lösung) | Decker u. Laube, B. **39**, 113 |
| 3 | 2 | 258—260° | goldgelb | — | Synthese | Ciba, D.R.P. 148110 |
| 1,3 | 2 | 208° | gelb | rot | Aus 2-Amino-anthrachinon | Fries u. Hartmann, B. **54**, 193 |
| 1,3,4 | 2 | 252° | gelb | rot | Aus 2-Amino-anthrachinon | Fries u. Hartmann, B. **54**, 193 |
| 3 | 1,2 | 266° | gelbrot | blauviolett | Chlorierung (in saur. Susp.) | Wed., D.R.P. 189937 |
| | | | | | $SO_3H \rightarrow Cl$ | Höchst, D.R.P. 77179 |
| 2,4 | 1,3 | 236—238° | gelb | rotorange | Synthese | Mettler, B. **45**, 801 |
| 2 | 1,4 | 239° | dunkelrot | blau | Chlorierung (in Eisessig) | Ullmann u. Conzetti, B. **53**, 828 |
| | | | | | | Bayer, D.R.P. 114199 |
| 5 | 1,4 | 240° | braunrot | — | Synthese | Höchst, D.R.P. 172105 |
| 5,6 | 1,4 | 208° | rot | blau | Synthese | Frey, B. **45**, 1361 |
| 5,8 | 1,4 | 266° | braunrot | blau | Synthese | Frey, B. **45**, 1361 |
| 6,7 | 1,4 | 288° | rot | blau | Synthese | Frey, B. **45**, 1361 |
| | | | | | | Höchst, D.R.P. 172105 |
| 5,6,7,8 | 1,4 | > 270° | rot | kornblumenblau | Synthese | Hövermann, B. **47**, 1210 |
| 4 | 1,5 | — | gelborange | — | Chlorierung (in saur. Susp.) | Wed., D.R.P. 167743 |
| 4,8 | 1,5 | — | orange | rötlichgelb | Chlorierung (in saur. Susp.) | Wed., D.R.P. 167743 |
| 4,5 | 1,8 | — | orange | rot | Chlorierung (in saur. Susp.) | Wed., D.R.P. 172300 |
| 4 | 1,2,3 | 223° | goldgelb | grün | Aus „Pseudonitroanthragallol“ | Bamberger u. Böck, M. **22**, 722 |
| 3 | 1,2,4 | 270—273° | — | braunrot | $Cl \rightarrow OH$ | Mettler, B. **45**, 801 |
| 2,3 | 1,4,5,8 | — | rot | violett | $Cl \rightarrow OH$ | Hövermann, B. **47**, 1210 |

Tabelle 43.

**Brom-oxy-anthrachinone.**

| Stellung der Brom-atome | Stellung der Hydroxyle | Schmelzpunkt | Farbe | Farbe der Lösung in Alkali | Darstellung | Autor |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 1 | 197° | orange | rot | Bromierung | Fries u. Schürmann, B. 52, 2182 |
| 2,4 | 1 | 233° | rotgelb | rot | $SO_3H \rightarrow Br$ | Bayer, D.R.P. 127532 |
| 3 | 2 | 249—252° | — | — | Synthese | Ciba, D.R.P. 148110 |
| 1,3 | 2 | 207—208° | gelblich | — | Synthese | Baeyer, A. 202, 136 |
| 3 | 1,2 | 245°<br>260—261° | rotgelb | violett | $SO_3H \rightarrow Br$<br>Bromierung | Höchst, D.R.P. 77179<br>Dimroth, Schultze u. Heinze, B. 54, 3035 |
| 3,4 | 1,2 | 251—252° | gelb | rotviolett | Bromierung | Dimroth, Schultze u. Heinze, B. 54, 3035 |
| 2,4 | 1,3 | 227—230° | orange | — | Bromierung<br>Synthese | Plath, B. 9, 1205<br>Heller, B. 28, 315 |
| 2 | 1,4 | 228—230° | rot | blau | Bromierung | Liebermann u. Riiber, B. 33, 1658<br>Dimroth, Schultze u. Heinze, B. 54, 3035 |
| 2,3 | 1,4 | — | rot | blau | Bromierung | Liebermann u. Riiber, B. 33, 1658 |
| 2,6 | 1,5 | — | hellrot | rot | $SO_3H \rightarrow Br$ | Bayer, D.R.P. 101806 |
| 4,8 | 1,5 | — | gelbrot | gelbbraun | Bromierung | Bayer, D.R.P. 127699 |
| 4,5 | 1,8 (?) | 210—213° | orange | carminrot | Bromierung | Schrobsdorff, B. 36, 2937 |
| 1,4 | 2,3 (?) | 127—129° | — | violett | Bromierung | Schrobsdorff, B. 36, 2939 |
| 4 | 1,2,3 | 217° | gelbbraun | — | Bromierung v. 3-Amino-alizarin | Bayer, D.R.P. 126015 |
| 3 | 1,2,4 | 276° | tiefrot | — | Bromierung | Schunck u. Roemer, B. 10, 554 |
| 2,6 | 1,3,5,7 | — | — | rotgelb | $SO_3H \rightarrow Br$ | Höchst, D.R.P. 78642 |
| 2,4,6,8 | 1,3,5,7 | — | orange | — | $SO_3H \rightarrow Br$ und gleichzeitige Bromierung | Höchst, D.R.P. 155633 |

## 15. Nitro-oxy-anthrachinone.

### a) Darstellung.

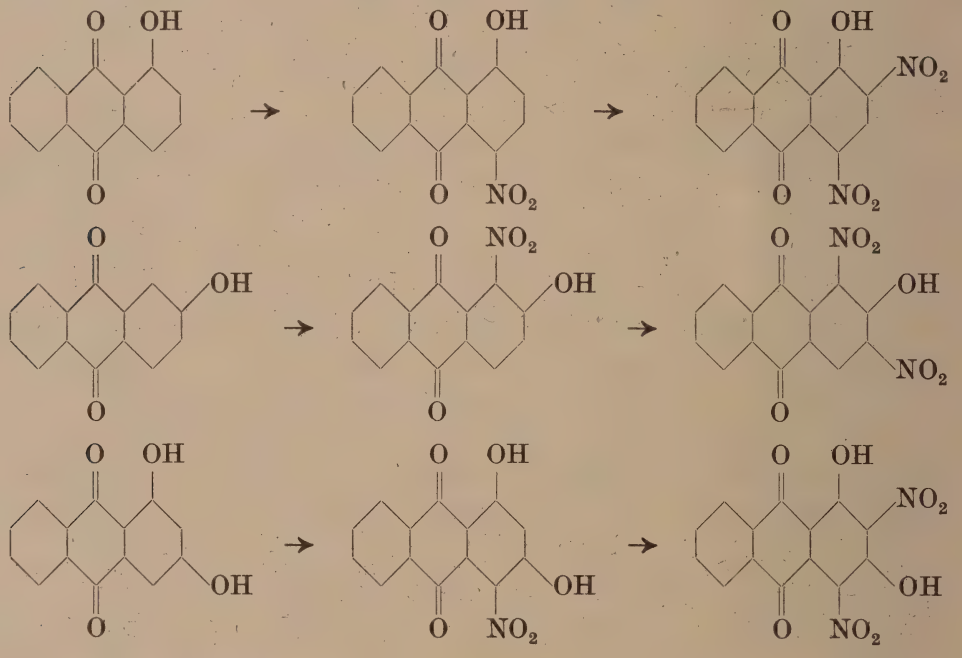
Sie sind leicht durch *Nitrieren der Oxy-anthrachinone* zu gewinnen und werden auch fast ausschließlich so dargestellt. Es gibt zahlreiche Anwendungsformen der Nitrierung, die oft bei anscheinend geringfügiger Änderung der Bedingungen ganz verschiedene Resultate zeitigen (s. besonders bei Alizarin). Als wichtigste Modi seien genannt:

Nitrierung mit rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur und in der Hitze, mit Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure besonders unterhalb 0°, mit Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure;

Nitrierung der freien Oxy-anthrachinone, ihrer aliphatischen und aromatischen Äther, ihrer Acetate, Benzoate, Arseniate und Borate.

Die Äther und Estergruppen sollen nicht nur einen Schutz gegen Oxydation ausüben, sondern auch die Nitrogruppen in bestimmte Stellungen lenken.

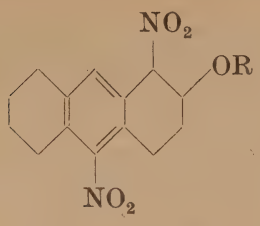
Normalerweise werden $\alpha$-Stellen bei der Nitrierung bevorzugt, sie werden aber nicht ausschließlich besetzt. Bei $\alpha$-Oxyverbindungen tritt die erste Nitrogruppe in $p$-Stellung zum Hydroxyl, bei $\beta$-Verbindungen neben das Hydroxyl. In zweiter Linie werden dann von den Nitrogruppen die $\beta$-Stellen neben den Hydroxylen sowohl bei $\alpha$- als bei $\beta$-Oxy-anthrachinonen eingenommen, so daß sich folgendes Bild ergibt:



**1-Oxy-anthrachinon** bildet beim Nitrieren in Schwefelsäuremonohydrat und in Gegenwart von Borsäure fast ausschließlich das $p$-Derivat[1]). Bei weiterer Nitrierung entsteht 2,4-Dinitro-1-oxy-anthrachinon[2]).

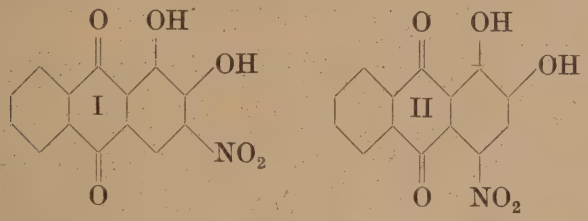
**2-Oxy-anthrachinon** wurde von Simon[3]) mit rauchender Salpetersäure zu 1,3-Dinitro-2-oxy-anthrachinon nitriert. Wenn die aliphatischen Äther des 2-Oxy-anthracens mit rauchender Salpetersäure in Eisessig behandelt werden, so tritt auch eine Nitrogruppe in den Seitenkern, was beim Anthracen sonst nicht stattfindet[4]). Die entstehenden Produkte:

[1]) Bayer, D.R.P. 163042 (1904); Frdl. 8, 268.
[2]) Höchst, D.R.P. 183332 (1906); Frdl. 8, 271.
[3]) Simon, B. 14, 464 (1881); B. 15, 694 (1882).
[4]) Liebermann und Hörmann, B. 12, 591 (1879). — Liebermann und Hagen, B. 15, 1429, 1794, 1800 (1882).




können durch Oxydation in die Nitro-alkoxy-anthrachinone übergeführt werden. In Schwefelsäure gelöst, läßt sich 2-Methoxy-anthrachinon mit berechneten Mengen Nitriersäure in 1-Stellung nitrieren[1]).

**Alizarin** bildet zwei wichtige Nitroderivate:




*3-Nitro-alizarin*, *„β-Nitro-alizarin“* (I) entsteht, wenn nitrose Gase, Salpetersäuredämpfe oder Stickdioxyd auf Alizarin oder alizaringefärbtes Zeug einwirken[2]), es wird aber besser durch Nitrieren mit 66%iger Salpetersäure in Toluol, Eisessig oder in Schwefelsäure mit Borsäurezusatz dargestellt[3]).

*4-Nitro-alizarin*, *„α-Nitro-alizarin“* (II) wird durch Einwirkung 66 bis 70%iger Salpetersäure auf die Acetate, Benzoate, Arseniate des Alizarins bei tiefen Temperaturen (—10 bis 0°) erhalten[4]). Ein drittes Produkt, *„Pseudonitropurpurin“* entsteht mit rauchender Salpetersäure unter gleichzeitiger Oxydation[5]). Es geht durch Kochen mit Wasser leicht in 3-Nitro-purpurin über.

**Purpuroxanthin** konnte Plath[6]) schon in der Kälte in ein Dinitroderivat überführen.

**Chinizarin** wird von Salpetersäure in indifferenten Medien zu 2-Nitrochinizarin nitriert[7]).

**Anthrarufin** gibt mit Salpeterschwefelsäure, mit oder ohne Borsäurezusatz neben Isomeren 4,8-Dinitro-anthrarufin[8]), beim Kochen mit rauchender Salpetersäure aber ein Tetraderivat[9]): 2,4,6,8-Tetranitro-anthrarufin:

---

[1]) Höchst, D.R.P. 158278 (1905); Frdl. **8**, 265.

[2]) Rosenstiehl, Bl. [2] **26**, 63 (1876); A. ch. [5] **12**, 525 (1877); C. r. **82**, 1455 (1876); **83**, 73 (1876). — Caro, B. **10**, 1760 (1877); Moniteur scient. [3] **9**, 423; E. P. 1229 (1876).

[3]) Schunck und Roemer, B. **12**, 584, 1008 (1879). — Bayer, D.R.P. 74562 (1894); Frdl. **3**, 266.

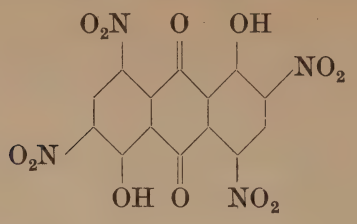
[4]) W. H. Perkin, B. **8**, 780 (1875); Soc. **30**, 579 (1876); J. **1877**, 587. — Brasch, B. **24**, 1610 (1891). — Höchst, D.R.P. 66811 (1892); Frdl. **3**, 261; 74212 (1893); Frdl. **3**, 263; 74431 (1892); Frdl. **3**, 264. — Bayer, D.R.P. 74598 (1892); Frdl. **3**, 264.

[5]) Strecker, Z. **1868**, 264. — Brasch, B. **24**, 1615 (1891).

[6]) Plath, B. **9**, 1205 (1876). [7]) Bayer, D.R.P. 272299 (1912); Frdl. **11**, 590.

[8]) R. E. Schmidt und Gattermann, B. **29**, 2940 (1896). — Bayer, D.R.P. 89090 (1895); Frdl. **4**, 314; 163042 (1904); Frdl. **8**, 268; vgl. auch 170728 (1904); Frdl. **8**, 250.

[9]) Liebermann, B. **12**, 188 (1879). — Höchst, D.R.P. 183332 (1906); Frdl. **8**, 271.



**1,7-Dioxy-anthrachinon**[1]) und

**Chrysazin**[2]) verhalten sich wie Anthrarufin. Tetranitro-chrysazin wird auch durch Nitrieren verschiedener Naturprodukte, besonders Aloe, gewonnen. Aus Chrysazin-dimethyläther kann mit Salpeterschwefelsäure das 4-Nitroderivat erhalten werden[3]), das bei der Demethylierung das sonst kaum erhältliche Mononitro-chrysazin gibt.

**Hystazarin** gibt mit berechneten Mengen Salpeterschwefelsäure sowohl 1-Mono-, wie 1,4-Dinitro-hystazarin[4]).

**Anthraflavinsäure** kann wie Anthrarufin di- und tetranitriert werden (zu 1,3,5,7-Tetranitro-anthraflavinsäure[5]).

**Isoanthraflavinsäure** gibt schon in der Kälte mit rauchender Salpetersäure ein Tetraderivat, wahrscheinlich 1,3,6,8-Tetranitro-isoanthraflavinsäure[6]).

**Anthragallol** gibt mit sehr stark (—20°) abgekühlter rauchender Salpetersäure ein zersetzliches Zwischenprodukt „Pseudonitro-anthragallol", das leicht in 4-Nitro-anthragallol übergeführt werden kann[7]).

**Purpurin** gibt 3-Nitro-purpurin[8]).

**Flavopurpurin** und

**Anthrapurpurin** verhalten sich als Alizarinderivate ganz analog dem Alizarin. In beiden Fällen kann also der Borsäureester in 3-Stellung[9]), der Arsensäure- oder Benzoesäureester in 4-Stellung[10]) nitriert werden.

**Alizarinbordeaux** bildet in Eisessig 3-Nitro-chinalizarin[11]).

**Anthrachryson** gibt, in Schwefelsäure nitriert, ein Tetranitroderivat[12]) (2,4,6,8), und zwar treten alle vier Nitrogruppen stets zu gleicher Zeit ein[13]). Sind aber die 2- und 6-Stellung durch Sulfogruppen be-

---

[1]) Wolffenstein und Paar, B. **46**, 590 (1913).

[2]) Bayer, D.R.P. 98639 (1897); Frdl. **5**, 245; 163042 (1904); Frdl. **8**, 268; 170728 (1904); Frdl. **8**, 250. — Liebermann, A. **183**, 193 (1876). — Höchst, D.R.P. 183332 (1906); Frdl. **8**, 271; vgl. 193104 (1906); Frdl. **9**, 690.

[3]) Höchst, D.R.P. 193104 (1906); Frdl. **9**, 690.

[4]) Schrobsdorff, B. **36**, 2939 (1903).

[5]) Höchst, D.R.P. 112179 (1899); Frdl. **6**, 304. — Schardinger, B. **8**, 1487 (1875). — Wolffenstein und Paar, B. **46**, 590 (1913).

[6]) Roemer und Schwarzer, B. **15**, 1045 (1882).

[7]) M. Bamberger und Böck, M. **18**, 284 (1897); M. **22**, 732 (1901).

[8]) Brasch, B. **24**, 1610 (1891).

[9]) Bayer, D.R.P. 74562 (1893); Frdl. **3**, 266.

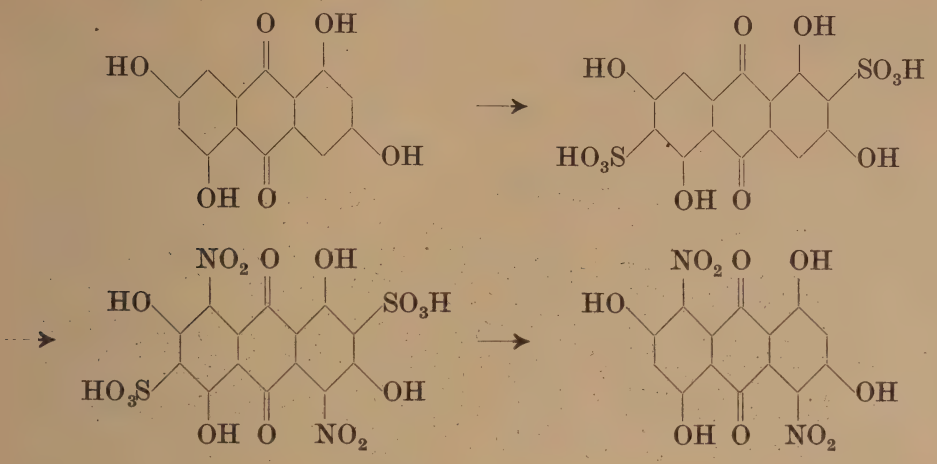
[10]) Höchst, D.R.P. 70515 (1892); Frdl. **3**, 262. — Bayer, D.R.P. 74598 (1893); Frdl. **3**, 265.

[11]) Gattermann, J. pr. [2] **43**, 249 (1891). — Bayer, D.R.P. 58480 (1890); Frdl. **3**, 250. — Vgl. Bayer, D.R.P. 70782 (1891); Frdl. **3**, 266.

[12]) Höchst, D.R.P. 73605 (1892); Frdl. **3**, 246.

[13]) Heller und Lindner, B. **55**, 2674 (1922).

setzt, so entsteht das 4,8-Dinitroderivat, und aus dieser 4,8-Dinitro-anthrachryson-2,6-disulfosäure kann durch Abspaltung der Sulfogruppe leicht *4,8-Dinitro-anthrachryson*[1]) erhalten werden:




**Alizarinpentacyanin** und **Alizarinhexacyanin** sowie **Anthracenblau** können mono- und dinitriert werden[2]).

Neben der Nitrierung kommt als Darstellungsweise der Nitro-oxy-anthrachinone allenfalls noch der *partielle Ersatz von Nitrogruppen* in Polynitroverbindungen durch Hydroxyle oder Methoxyle in Betracht. Es muß hierfür auf die Literatur verwiesen werden[3]).

### b) Eigenschaften und Verwendung.

Die Nitro-oxy-anthrachinone bilden die gegebenen Ausgangsmaterialien für Amino-oxy-anthrachinone und für die Anthrachinon-chinoline, die z. T. wertvolle Farbstoffe sind. In wenigen Fällen können auch die Nitroanthrachinone selbst als Farbstoffe dienen. Die Nitro-oxy-anthrachinonen färben gewöhnlich intensiver als ihre Stammkörper, die Oxy-anthrachinone.

*3-Nitro-alizarin, β-Nitroalizarin* findet unter dem Namen **Alizarinorange** als licht-, seifen- und chlorechter Farbstoff Verwendung. Es färbt auf Tonerdebeize orange, auf Eisenbeize rötlich violett, auf Chrombeize braunrot. Es ist Ausgangsmaterial für *Alizarinblau* (vgl. S. 671) und *Alizarinmarron* (vgl. S. 462).

*4-Nitro-alizarin, α-Nitroalizarin* dient als Ausgangsmaterial für *Alizaringrün S* (vgl. S. 672) und für *Alizaringranat R* (4-Amino-alizarin) (vgl. S. 462). Es färbt auf Tonerde ziegelrot, auf Chrombeize braun und wurde auch vorübergehend als Farbstoff benutzt: **Alizarinbraun.**

*2-Nitro-chinizarin* ist im Gegensatz zu Chinizarin ein kräftiger Beizenfarbstoff.

---

[1]) Höchst, D.R.P. 70806 (1892); Frdl. 3, 243; 71964 (1893); Frdl. 3, 244; 139425 (1902); Frdl. 7, 174. [2]) Bayer, D.R.P. 70782 (1891); Frdl. 3, 266.

[3]) Simon, B. 15, 692 (1882). — Bayer, D.R.P. 90041 (1895); Frdl. 4, 301; 158531 (1903); Frdl. 8, 241; 167699 (1904); Frdl. 8, 266. — Höchst, D.R.P. 73860 (1893); Frdl. 3, 268.

## Tabelle 44. Nitro-oxy-anthrachinone.

| Stellung der Nitro-gruppen | Stellung der Hydro-xyle | Schmelz-punkt | Farbe | Farbe der Lösung in Alkali | Autor |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 1 | 247—248° | gelb | violettrot | Scholl, B. 37, 4435 |
| 4 | 1 | 267° | gelb | rotorange | Bayer, D.R.P. 163042<br>Eckert u. Steiner, M. 35, 1129 |
| 2,4 | 1 | 243° | gelb | — | Höchst, R.D.P. 183332 |
| 5 | 2 | — | — | rot | Höchst, D.R.P. 167699 |
| 8 | 2 | — | schwach gelb | — | Höchst, D.R.P. 167699 |
| 1,3 | 2 | 268—270° | hellgelb | — | Simon, B. 14, 464; 15, 694 |
| 3 | 1,2 | 244° (Zers.) | gelb bis orange | purpurrot | Schunck u. Roemer, B. 12, 585 |
| 4 | 1,2 | 289° (Zers.) | goldgelb | blauviolett | Schunck u. Roemer, B. 12, 587 |
| 2 | 1,4 | — | granatrot | blau bis grünblau | Bayer, D.R.P. 272299 |
| 5 | 1,4 | 244—245° | rot | blau | Bayer, D.R.P. 90041 |
| 4,8 | 1,5 | — | gelb | — | Schmidt u. Gattermann, B. 29, 2940 |
| 2,4,6,8 | 1,5 | — | gelb | — | Liebermann, B. 12, 188 |
| 2,4,6,8 | 1,7 | — | — | — | Wolffenstein u. Paar, B. 46, 590 |
| 4 | 1,8 | 232—234° | orange | rot | Höchst, D.R.P. 193104 |
| 4,5 | 1,8 | — | hellgelb | gelbrot | Bayer, D.R.P. 98639 |
| 2,4,5,7 | 1,8 | — | goldgelb | — | Liebermann, A. 183, 195<br>Schunck, A. 39, 5; 65, 234 |
| 1 | 2,3 | — | gelb | kobaltblau | Schrobsdorff, B. 36, 2939 |
| 1,4 | 2,3 | — | — | kornblumen-blau | Schrobsdorff, B. 36, 2940 |
| 1,5 | 2,6 (?) | > 300° | gelb | orangerot | Höchst, D.R.P. 112179 |
| 1,3,5,7 | 2,6 | Explos. 307° (korr.) | gelb | — | Schardinger, B. 8, 1487<br>Wolffenstein u. Paar, B. 46, 589 |
| 1,3,6,8 | 2,7 (?) | > 300° | gelb | rot | Roemer u. Schwarzer, B. 15, 1045 |
| 4 | 1,2,3 | 224° (Zers.) | rot | grün | Bamberger u. Böck, M. 18, 288; 22, 723 |
| 3 | 1,2,4 | — | rot | rot | Strecker, Z. 1868, 264 |
| 3 | 1,2,6 | — | — | — | Bayer, D.R.P. 74562 |
| 4 | 1,2,6 | — | rötlichgelb | carminrot | Höchst, D.R.P. 70515 |
| 3 | 1,2,7 | — | — | — | Bayer, D.R.P. 74562 |
| 4 | 1,2,7 | — | bräunlich-gelb | rotviolett | Höchst, D.R.P. 70515 |
| 3 | 1,2,5,8 | — | dunkelgrün | violett | Bayer, D.R.P. 58480 |
| 4,8 | 1,3,5,7 | (Zers.) > 300° | gelb | rotbraun | Höchst, D.R.P. 71964 |
| 2,4,6,8 | 1,3,5,7 | Explos. 280—300° | gelb | — | Höchst, D.R.P. 73605 |

*3-Nitro-flavopurpurin* kam früher als Alizarinorange G (Höchst) in den Handel.

Die drei Tetranitroderivate des Anthrarufins (1,5), der Anthraflavinsäure (2,6) und des Metabenzdioxyanthrachinons (1,7) geben sämtlich bei weiterer Einwirkung rauchender Salpetersäure ein und dieselbe 2,4,6-Trinitro-2-oxy-benzoesäure (vgl. S. 253).

*4,5-Dinitro-chrysazin* färbt chromierte Wolle dunkelblau, während Chrysazin ja praktisch nicht färbt.

*2,4,5,7-Tetranitro-chrysazin, Chrysamminsäure* ist eine viel bearbeitete Verbindung, weil sie leicht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aloe-Drogen und ähnliche Produkte gewonnen werden kann. Sie gibt mit einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen charakteristische Additionsverbindungen. Ihre α-Nitrogruppen sind sehr beweglich, sie reagieren z. B. schon in sodaalkalischer wäßriger Lösung mit aromatischen Aminen.

*Dinitro-* und *Tetranitro-anthrachryson* färben in orangebraunen bis braunen Tönen, desgleichen Dinitro-anthrachryson-disulfosäure.

*3-Nitro-1,2,4,5,7,8-hexaoxy-anthrachinon*, durch Hydroxylierung aus 3-Nitro-anthrapurpurin entstehend, färbt auf Chrombeize sehr echt schwarz: **Alizarincyaninschwarz G** (Bayer).

## 16. Oxy-anthrachinon-sulfosäuren.

### a) Darstellung.

Die wichtigste Methode zu ihrer Darstellung ist naturgemäß die Sulfierung der Oxy-anthrachinone; daneben kommt als zweiter Weg der partielle Ersatz von Sulfogruppen durch Hydroxyle in Frage, während die Hydroxylierung von Sulfosäuren eine geringere Rolle spielt. Im übrigen kommen natürlich an sich auch sämtliche Methoden der Darstellung von Oxy-anthrachinonen in Frage, wenn die Sulfogruppen schon vorhanden sind. Es genügt, für diese Fälle auf die Literatur zu verweisen[1]). Es sei hier auch die Bildung von Anthragallol-sulfosäure aus Brom-anthragallol durch Erhitzen mit wäßrigen Sulfiten erwähnt[2]).

**Sulfierung.** Die *Sulfierungsmittel* sind die nämlichen wie beim Anthrachinon selbst: schwach rauchende (ca. 25% Anhydrid) und konzentrierte Schwefelsäure (auch in Gegenwart von Quecksilber); als eigentümliches Sulfierungsmittel kommen für gewisse Fälle Sulfite hinzu.

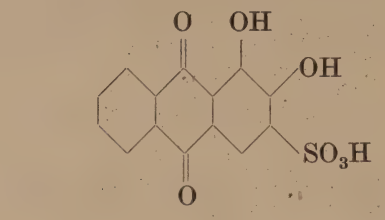
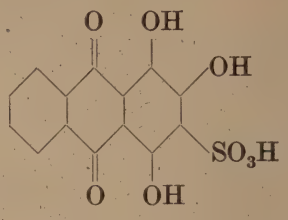
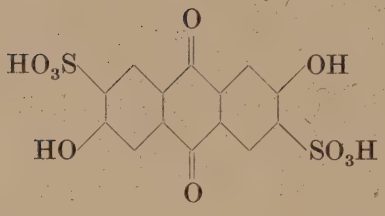
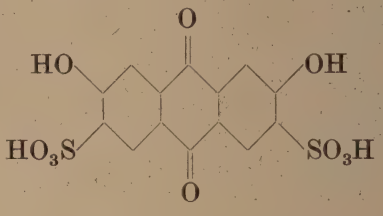
Wie Anthrachinon in Anwesenheit von Katalysatoren fast ausschließlich in β-Stellung sulfiert wird, so treten auch bei Oxy-anthrachinonen die Sulfogruppen zunächst in β-Stellen ein und zwar in solche, die einer Hydroxylgruppe benachbart sind. Es sollen aber darauf die Sulfogruppen auch α-Stellen besetzen, so daß α,β-Di- oder Tetra-sulfosäuren entstehen[3]). Zwei Hydroxylgruppen, die in der Benzol- und Naphthalinreihe die Sulfierung meist wesentlich erleichtern, setzen hier die Schwierigkeit der Sulfierung kaum herab.

[1]) Lifschütz, B. 17, 901 (1884). — Höchst, D.R.P. 75490 (1893); Frdl. 4, 337; 104367 (1898); Frdl. 5, 271; 104750 (1898); Frdl. 5, 272.

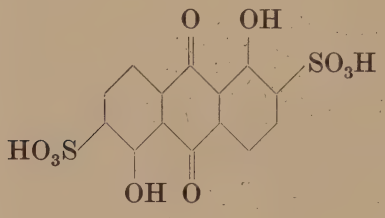
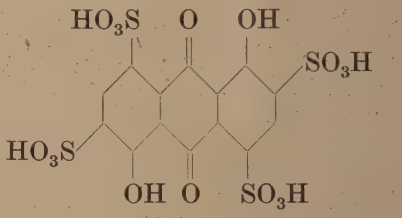
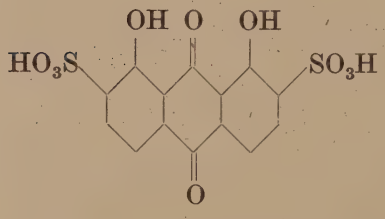
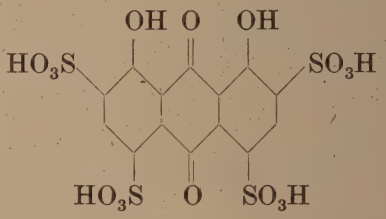
[2]) Bayer, D.R.P. 125575 (1899); Frdl. 6, 331.

[3]) Bayer, D.R.P. 141296 (1902); Frdl. 7, 195.

Mit schwach rauchender (20—25%iger) Schwefelsäure bei 100—150° wurden erhalten: Alizarin-3- und 4-sulfosäure[1]), Purpurin-3-sulfosäure[2]), Anthraflavin-3,7-disulfosäure[3]), Isoanthraflavin-3,6-disulfosäure[4]):

Anthrarufin-2,6-disulfosäure[5]), Anthrarufin-2,4,6,8-tetrasulfosäure[6]), Chrysazin-2,7-disulfosäure[7]), Chrysazin-2,4,5,7-tetrasulfosäure[8]):

Sulfiert wurden so ferner Flavopurpurin, Anthrapurpurin[9]), die Bordeaux[10]) und die Cyanine[11]).

---

[1]) v. Perger, J. pr. [2] **18**, 173, 177 (1878).
[2]) Bayer, D.R.P. 89027 (1895); Frdl. **4**, 322.
[3]) Höchst, D.R.P. 99611 (1897); Frdl. **5**, 259; 99874 (1897); Frdl. **5**, 258.
[4]) Höchst, D.R.P. 99612 (1897); Frdl. **5**, 260. — Bayer, D.R.P. 104317 (1898); Frdl. **5**, 257. — Vgl. auch Höchst, D.R.P. 143858 (1902); Frdl. **7**, 174.
[5]) Bayer, D.R.P. 96364 (1897); Frdl. **5**, 246.
[6]) Bayer, D.R.P. 141296 (1902); Frdl. **7**, 195.
[7]) Bayer, D.R.P. 100136 (1897); Frdl. **5**, 247. — Wölbling, B. **36**, 2941 (1903).
[8]) Bayer, D.R.P. 141296 (1902); Frdl. **7**, 195.
[9]) Przibram & Co., D.R.P. 3565 (1878); Frdl. **1**, 310.
[10]) Bayer, D.R.P. 63692 (1890); Frdl. **3**, 200; 165860 (1904); Frdl. **8**, 262.
[11]) Bayer, D.R.P. 62505 (1890); Frdl. **3**, 214; 69934 (1892); Frdl. **3**, 226.

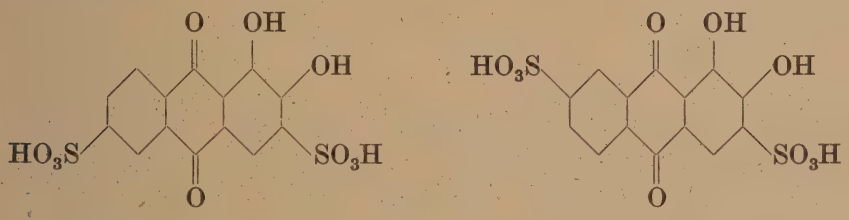
Unter kräftigeren Bedingungen (20—40 % $SO_3$ enthaltendes Oleum bei 130—170°) wurden erhalten: Alizarin-3,6- und 3,7-disulfosäure[1]), zunächst in Form von Schwefelsäureestern.

Sulfierung findet auch statt bei der Überführung von α-α-Dinitro-anthrachinonen in Anthracenblau[2]).

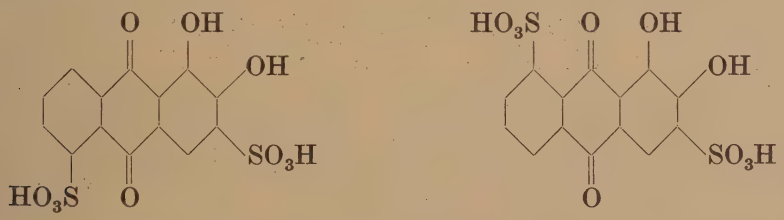
Ganz wie beim Anthrachinon vermag nun Quecksilber auch hier die Sulfierung in andere Bahnen zu lenken. Die nach β dirigierende Kraft der Hydroxyle erweist sich aber als so stark, daß bei homonukleärer Sulfierung nach wie vor β-Stellen besetzt werden und das Quecksilber nur im hydroxylfreien Kern die Sulfogruppen nach α dirigiert.

Alizarin[3]) liefert so:

ohne Quecksilber:

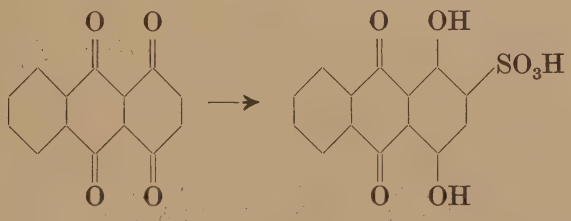


mit Quecksilber:



Borsäure[4]) wirkt gleichfalls ablenkend und auch mildernd bei Sulfierungen.

Die merkwürdige *Addition von Sulfiten* geht nur bei Chinizarin und Chinizarinderivaten wie z. B. Purpurin und Alizarinbordeaux vor sich[5]). Man muß annehmen, daß hier eine Addition an Dichinone vorliegt:



Dementsprechend begünstigen Oxydationsmittel die Reaktion.

---

[1]) Bayer, D.R.P. 56952 (1890); Frdl. **3**, 269.

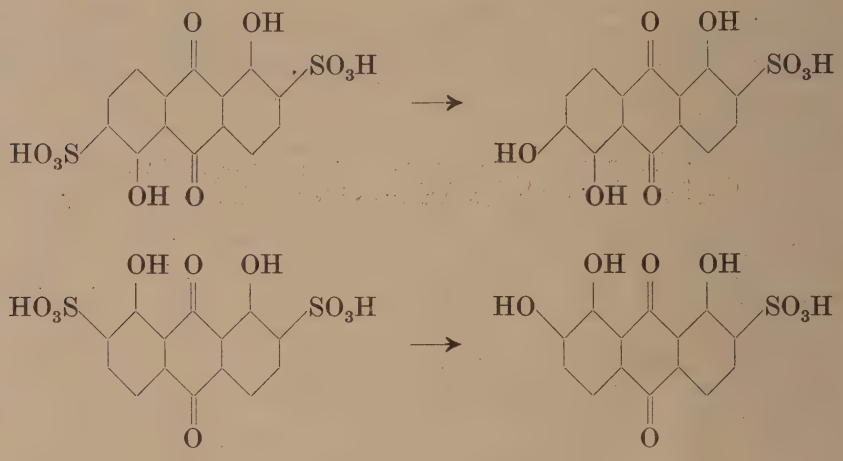
[2]) Bad., D.R.P. 121315 (1898); Frdl. **6**, 338.

[3]) Wed., D.R.P. 205965 (1903); Frdl. **9**, 687; 210863 (1908); Frdl. **9**, 688. — Iljinsky, B. **36**, 4199 (1903).

[4]) Bayer, D.R.P. 161035 (1904); Frdl. **8**, 270.

[5]) Bayer, D.R.P. 287867 (1914); Frdl. **12**, 436; 288474 (1914); Frdl. **12**, 437; vgl. auch 289112 (1914); Frdl. **12**, 438.

**Partieller Austausch.** Ersatz von nur einer Sulfogruppe ist zunächst bei den einfachen Disulfosäuren: 1,5; 1,6; 1,7; 1,8; 2,6 und 2,7 beschrieben[1]). Besonders bei der 1,5-Disulfosäure kann man bequem den Zeitpunkt erkennen, bei dem die Reaktion abgebrochen werden muß. Die Disulfosäuren des Anthrarufins und Chrysazins[2]) geben bei der Kalischmelze mit 50%iger Lauge bei 180—210° zunächst Trioxy-sulfosäuren und dann erst Tetraoxy-anthrachinone:



**Hydroxylierung.** Anthrachinon-1-sulfosäure läßt sich mit Oleum in *p*-Stellung hydroxylieren[3]), weiterhin entstehen Alizarin-, Chinizarin- und Purpurin-monosulfosäuren[4]). Dabei tritt aber auch leicht weitere Sulfierung unter Bildung von Alizarin-3,5-disulfosäure und Purpurin-3,8-disulfosäure ein. Alizarin-3-sulfosäure wurde mit Nitrosylschwefelsäure zu Chinizarin-2-sulfosäure oxydiert[5]). Weitere Hydroxylierungen siehe Literatur[6]).

### b) Eigenschaften.

Was die Eigenschaften der Oxy-sulfosäuren betrifft, so ist wenig zu dem hinzuzufügen, was bereits über die Eigenschaften der Oxy-anthrachinone und der Anthrachinon-sulfosäuren gesagt worden ist. Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der die Oxy-sulfosäuren bei der Alkalischmelze in Oxy-anthrachinone übergehen[7]). So gibt Alizarin-4-sulfosäure unter einfachem Austausch schon bei 140° Purpurin, und 2,6- und 2,7-Oxy-anthrachinon-sulfosäure gehen bei 160° unter gleichzeitiger Hydroxylierung glatt in Flavopurpurin und Anthrapurpurin über:

---

[1]) Höchst, D.R.P. 106505 (1898); Frdl. **5**, 275. — Bayer, D.R.P. 197649 (1904); Frdl. **9**, 679. — Wed., D.R.P. 195874 (1903); Frdl. **9**, 683.

[2]) Bayer, D.R.P. 103686 (1898); Frdl. **5**, 265.

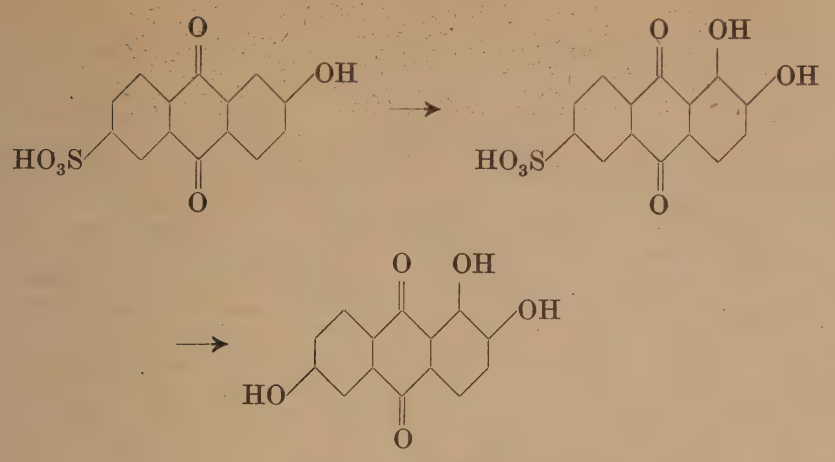
[3]) Bayer, D.R.P. 158413 (1903); Frdl. **8**, 263.

[4]) Bayer, D.R.P. 155045 (1903); Frdl. **7**, 184; 172688 (1904); Frdl. **8**, 259.

[5]) Bayer, D.R.P. 84505 (1895); Frdl. **4**, 300.

[6]) Höchst, D.R.P. 84774 (1895); Frdl. **4**, 279; 86151 (1895); Frdl. **4**, 280; 111919 (1898); Frdl. **5**, 270.

[7]) v. Perger, J. pr. [2] **18**, 174 (1878).



Daß gerade solchen Oxy-sulfosäuren eine erhebliche Rolle bei den alkalischen Oxydationsschmelzen[1]) zukommt, zeigt auch der Umstand, daß z. B. Anthrachinon-2,6-disulfosäure schon bei 120—130° in Flavopurpurin übergeht, während bei dieser Temperatur 2,6-Dioxy-anthrachinon unverändert bleibt. Ginge die Reaktion im ersten Falle über 2,6-Dioxy-anthrachinon, so müßte sich dieses natürlich ebenso leicht zu Flavopurpurin oxydieren lassen.

Die Sulfogruppen in denjenigen Oxy-anthrachinon-sulfosäuren, die als Farbstoffe benutzt werden, dienen dazu, den Farbstoff *wasserlöslich* zu machen, so daß er als Säurefarbstoff benutzt, also aus wäßriger Lösung ohne Zuhilfenahme von Beizen aufgefärbt werden kann. Diese Färbungen teilen natürlich die Mängel aller Säurefarbstoffe: sie „bluten" beim Waschen mit warmem Wasser. Man kann jedoch die Färbungen auch nachträglich durch Beizen fixieren, während man aber beim Färben vorgebeizter Zeuge mit Säurefarben Gefahr läuft, unegale Färbungen zu erhalten.

Die Sulfogruppen scheinen in manchen Fällen auch *auxochrom* zu wirken, also die beizenfärbenden Eigenschaften zu verstärken. So gibt das als Farbstoff unbrauchbare Anthrachryson eine Disulfosäure[2]), die lebhaft und seifenecht färben und von hohem Egalisierungsvermögen sein soll, und Alizarin-3,6- und 3,7-disulfosäure[3]) färbt gebeizte Wolle viel blauer als die gewöhnliche Alizarin-3-sulfosäure.

Durch Erhitzen mit Chromsalzen in wäßriger Lösung entstehen aus Oxy-anthrachinon-sulfosäuren *komplexe Chromverbindungen* verschiedener Zusammensetzung[4]). Sie sind in Wasser sehr leicht löslich und können nur durch starkes Einengen und Fällen mit Alkohol isoliert werden. *Komplexe Wismutsalze*, die auch in sehr verdünnter wäßriger Lösung haltbar sind, entstehen aus Oxy-anthrachinon-sulfosäuren beim Kochen ihrer wäßrigen Lösungen mit frisch gefälltem Wismuthydroxyd[5]).

---

[1]) R. E. Schmidt, J. pr. [2] 43, 232 (1891). — Vgl. auch S. 320.
[2]) Höchst, D.R.P. 70803 (1892); Frdl. 3, 242.
[3]) Bayer, D.R.P. 56952 (1890); Frdl. 3, 269.
[4]) Bad., D.R.P. 280505 (1912); Frdl. 11, 1199.
[5]) Haco-Ges. A.-G., D.R.P. 418058 (1923).

Tabelle 45.

| | Farbe der Lösung in verdünntem Alkali | Bildung und Darstellung[1]) |
|---|---|---|
| 1-Oxy-anthrachinon-5-sulfosäure | tiefrot | 4 aus A.-1-sulfosäure |
| | orange | 2 aus A.-1,5-disulfosäure |
| 1-Oxy-anthrachinon-6-sulfosäure | rot | 2 aus A.-1,6-disulfosäure |
| | | 5 aus 1-Amino-a.-6-sulfosäure |
| 1-Oxy-anthrachinon-7-sulfosäure | rot | 2 aus A.-1,7-disulfosäure |
| 1-Oxy-anthrachinon-8-sulfosäure | orange | 2 aus A.-1,8-disulfosäure |
| 1-Oxy-anthrachinon-2,4-disulfosäure | rotgelb | 1 aus 1-Oxy-anthrachinon |
| 2-Oxy-anthrachinon-6-sulfosäure | dunkelrot | 2 aus A.-2,6-disulfosäure |
| 2-Oxy-anthrachinon-7-sulfosäure | dunkelrot | 2 aus A.-2,7-disulfosäure |
| Alizarin-3-sulfosäure („β-Alizarin-sulfosäure") | blaurot | 1 aus Alizarin |
| Alizarin-4-sulfosäure | violett | 1 aus Alizarin |
| („α-Alizarin-sulfosäure") | | 6 aus 4-Nitro-alizarin |
| („Alizarinpurpursulfosäure") | | |
| Alizarin-5-sulfosäure | blau | 3 aus Alizarin-3,5-disulfosäure |
| Alizarin-6-sulfosäure | blau | 3 aus Alizarin-3,6-disulfosäure |
| | | 2 aus A.-2,6-disulfosäure |
| Alizarin-7-sulfosäure | blau | 3 aus Alizarin-3,7-disulfosäure |
| | | 2 aus A.-2,7-disulfosäure |
| Alizarin-8-sulfosäure | blau | 3 aus Alizarin-3,8-disulfosäure |
| Alizarin-3,5-disulfosäure | blau | 1 aus Alizarin od. Alizarin-3-sulfosäure mit Hg |
| Alizarin-3,6-disulfosäure („α-Alizarin-disulfosäure") | blauviolett | 1 aus Alizarin ohne Hg |
| Alizarin-3,7-disulfosäure („β-Alizarin-disulfosäure") | blauviolett | 1 aus Alizarin ohne Hg |
| Alizarin-3,8-disulfosäure | — | 1 aus Alizarin od. Alizarin-3-sulfosäure mit Hg |
| Chinizarin-2-sulfosäure | — | 1 aus Chinizarin mit Sulfit |
| Chinizarin-5-sulfosäure | violettblau | 4 aus A.-1-sulfosäure |
| Chinizarin-6-sulfosäure | blau | 4 aus A.-2-sulfosäure |
| | | 1 aus Chinizarin (auch bei dessen Synthese) |
| Chinizarin-5,7-disulfosäure | grünblau | 4 aus A.-1-sulfosäure |
| Anthrarufin-2,6-disulfosäure | rot | 1 aus Anthrarufin |
| Anthrarufin-2,4,6,8-tetrasulfosäure | gelb | 1 aus Anthrarufin |
| Chrysazin-2,7-disulfosäure | violettrot | 1 aus Chrysazin |

[1]) 1: Sulfierung. 2: Alkali- oder Erdalkali-Schmelze. 3: Abspaltung von Sulfogruppen durch Hydroxylgruppen. 6: Ersatz von Nitrogruppen oder Bromatomen durch Sulfogruppen.

**Oxy-anthrachinon-sulfosäuren.**

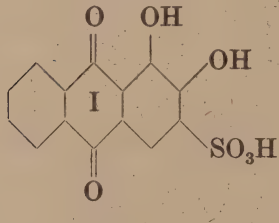
| Färbung auf Wolle | | | Autor |
|---|---|---|---|
| ungebeizt | tonerdegebeizt | chromgebeizt | |
| — | — | — | Höchst, D.R.P. 158413<br>Bayer, D.R.P. 197607 |
| — | — | — | Wed., D.R.P. 195874<br>Höchst, D.R.P. 97688 |
| — | — | violettrot | Wed., D.R.P. 195874 |
| — | — | — | Wed., D.R.P. 195874<br>Bayer, D.R.P. 197607 |
| — | — | — | Bayer, D.R.P. 141296 |
| — | — | — | Höchst, D.R.P. 106505 |
| — | — | — | Höchst, D.R.P. 106505 |
| — | rot | bordeaux | v. Perger, J. pr. [2] 18, 173<br>Graebe, B. 12, 571<br>Graebe u. Liebermann, A. 160, 144 |
| — | — | — | v. Perger, J. pr. [2] 18, 174<br>Bayer, D.R.P. 167169 |
| — | bordeaux | bordeaux | Wed., D.R.P. 210863 |
| — | — | — | Bayer, D.R.P. 56951<br>Bayer, D.R.P. 50164 |
| — | — | — | Bayer, D.R.P. 56951<br>Bayer, D.R.P. 50164 |
| — | bordeaux | bordeaux | Wed., D.R.P. 210863 |
| — | rot | bordeaux | Wed., D.R.P. 210863 |
| — | blaustichig rot | — | Bayer, D.R.P. 56952 |
| — | blaustichig rot | — | Bayer, D.R.P. 56952 |
| — | rot | bordeaux | Wed., D.R.P. 210863 |
| — | — | — | Bayer, D.R.P. 287867 |
| — | gelb | — | Bayer, D.R.P. 172688 |
| — | gelb | — | Bayer, D.R.P. 162035; 84505<br>Liebermann, A. 212, 12 |
| — | — | — | Bayer, D.R.P. 172688 |
| — | — | — | Bayer, D.R.P. 96364 |
| gelb | — | braungelb | Bayer, D.R.P. 141296 |
| — | — | — | Bayer, D.R.P. 100136 |

aus Disulfosäuren. 4: Hydroxylierung von Sulfosäuren. 5: Ersatz von Amino- oder Nitrogruppen
A = Anthrachinon.

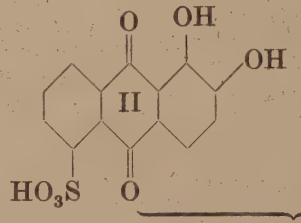
| | Farbe der Lösung in verdünntem Alkali | Bildung und Darstellung |
|---|---|---|
| Chrysazin-2,4,5,7-tetrasulfosäure | rot | 1 aus Chrysazin |
| Purpurin-3-sulfosäure | rot | 1 aus Purpurin mit Sulfit<br>4 aus Alizarin-3-sulfosäure |
| Purpurin-5-od. 8-sulfosäure | rot | 4 aus A.-1-sulfosäure |
| Purpurin-6- od. 7-sulfosäure | rot | 4 aus A.-2-sulfosäure<br>4 aus Alizarin (?) |
| Purpurin-3,8-disulfosäure | carminrot | 4 aus A.-1-sulfosäure<br>1 aus Purpurin-$\alpha$-sulfosäure |
| Oxyanthrarufin-3-sulfosäure | rotviolett | 2 aus Alizarin-3,5-disulfosäure |
| Oxyanthrarufin-6-sulfosäure | blau | 2 aus Anthrarufin-2,6-disulfosäure |
| Oxychrysazin-7-sulfosäure | violettrot | 2 aus Chrysazin-2,7-disulfosäure |
| 1,4,5-Trioxy-anthrachinon-2-od. 3-sulfosäure | blau | 1 aus 1,4,5-Trioxy-anthrachinon mit Sulfit |
| 1,4,5-Trioxy-anthrachinon-6-sulfosäure | violettblau | 1 aus 1,4,5-Trioxy-anthrachinon |
| Alizarinbordeaux-3-sulfosäure | blau | 1 aus Alizarinbordeaux |
| Alizarinbordeaux-6- od. 7-sulfosäure | grünblau | 1 aus Alizarinbordeaux mit Sulfit |
| Anthrachryson-2,6-disulfosäure | rotbraun | 1 aus Anthrachryson |
| 1,4,5,8-Tetraoxy-anthrachinon-2,6-disulfosäure | grünblau | 5 aus 4,8-Dinitro-anthrarufin-2,6-disulfosäure |
| Anthracenblau-3,7-disulfosäure | blau | 5 aus 4,8-Diamino-anthrachryson-disulfosäure<br>1 + 4 + 5 aus 1,5-Dinitro-anthrachinon |
| Alizarincyanin-3,6-disulfosäure | blau | 1 aus Alizarincyanin R |

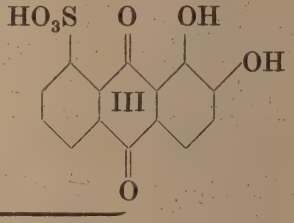
### c) Besonderes. Farbstoffe.

Einige Vertreter der Oxy-sulfosäuren unter besonderer Berücksichtigung der Alizarinderivate seien in aller Kürze aufgeführt:

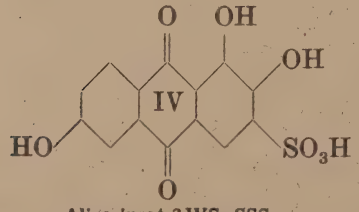



Alizarin S

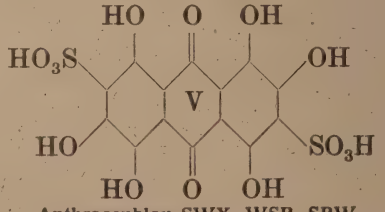



Erweco Säurealizarinrot BS




Alizarinrot 3 WS, SSS




Anthracenblau SWX, WSR, SRW
Alizarincyanin WRS
Säurealizarinblau BB

| Färbung auf Wolle | | | Autor |
|---|---|---|---|
| ungebeizt | tonerdegebeizt | chromgebeizt | |
| gelb | — | braungelb | Bayer, D.R.P. 141296 |
| — | feurigrot | — | Bayer, D.R.P. 288474<br>Höchst, D.R.P. 84774 |
| — | rot | blaurot | Bayer, D.R.P. 155045 |
| — | feurigrot | bordeaux | Bad., D.R.P. 153129<br>Höchst, D.R.P. 84774 |
| — | rot | bordeaux | Bayer, D.R.P. 172688 |
| — | rot | bordeaux | Bayer, D.R.P. 178631 |
| — | violettrot | blau | Bayer, D.R.P. 103686 |
| — | bordeaux | rotviolett | Bayer, D.R.P. 103686 |
| — | violett | blaugrau | Bayer, D.R.P. 288474 |
| — | rotviolett | blauviolett | Bayer, D.R.P. 165860 |
| — | rotviolett | blauviolett | Bayer, D.R.P. 165860 |
| — | — | blau | Bayer, D.R.P. 288474 |
| gelb | orange | rotbraun | Höchst, D.R.P. 70803 |
| blaurot | violett | blau | Bayer, D.R.P. 125579 |
| rot | — | blau | Höchst, D.R.P. 75490; 94397; 104367 |
| — | violett | blau | Höchst, D.R.P. 104750<br>Bayer, D.R.P. 62505 |

**Alizarin S** (Bayer), **Alizarinrot JWS** (Höchst) (I), *Alizarin-3-sulfosäure*, also das gewöhnliche Sulfierungsprodukt des Alizarins[1]) dient als Farbstoff wie auch als Indikator. Auf Tonerdebeize entstehen rote, auf Chrombeize bordeauxrote Töne. Das Egalisierungsvermögen ist hervorragend, die Lebhaftigkeit der Türkischrotfärbungen wird jedoch nicht erreicht.

**Erweco-Säurealizarinrot BS** (Wed.) (II + III) stellt ein Gemisch der *Alizarin-5- und 8-sulfosäure* vor und wird durch Abspaltung je einer Sulfogruppe aus der Alizarin-3,5 bzw. 3,8-disulfosäure durch Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure erhalten[2]). Das Gemisch der Disulfosäuren entsteht beim Sulfieren von Alizarin in Gegenwart von Quecksilbersalzen. Erweco-Säurealizarinrot färbt auf Beizen lebhafter als Alizarinrot S.

**Alizarinrot 3WS, SSS** (IV), *Flavopurpurin-3-sulfosäure* färbt auf Tonerdebeize braunrot.

**Säurealizarinblau BB** (Höchst), **Alizarincyanin WRS** (Bayer), **Anthracenblau SWX** (Bad.) (V) sind Handelsnamen für *Anthracenblau-3,7-disulfosäure*, die das Endprodukt der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf 1,5-Di-

[1]) Przibram, D.R.P. 3565 (1878); Frdl. 1, 310. — Prud'homme, D.R.P. 15616 (1881); Frdl. 1, 311. — Graebe und Liebermann, A. 160, 144 (1871). — Graebe, B. 12, 571 (1879). [2]) Wed., D.R.P. 210863 (1903); Frdl. 9, 688.

nitro-anthrachinon ist[1]) und sich auch aus Anthrachryson durch Nitrieren, Sulfieren, Reduzieren und Erhitzen der entstandenen Diamino-anthrachryson-disulfosäure bildet[2]).

Bezüglich der aus den Oxy-anthrachinon-sulfosäuren durch Halogenieren oder Nitrieren entstehenden *Halogen-oxy-anthrachinon-sulfosäuren*[3]) bzw. *Nitro-oxy-anthrachinon-sulfosäuren*[4]) muß auf Beispiele in der Literatur verwiesen werden.

## 17. Amino- und Amino-oxy-anthrachinone mit ihren Sulfosäuren.

Wie die wertvollen beizenfärbenden Eigenschaften vieler Oxy-anthrachinone dieser Körperklasse besondere Wichtigkeit verleihen, so sind es zunächst einmal die färberischen Eigenschaften der Amino-anthrachinone (Acetatseidenfarbstoffe), der Acylamino-anthrachinone (Küpenfarbstoffe) und der Arylamino-anthrachinone (Säurefarbstoffe in Form ihrer Sulfosäuren), welche die Amino-anthrachinone als wichtig erscheinen lassen. Darüber hinaus sind es noch mancherlei andere Umstände, die den Amino-anthrachinonen hohe Bedeutung verleihen. Einmal ist es die leichte Überführbarkeit in Diazoniumsalze, deren bekannte Reaktivität die Überführung in die verschiedensten anderen Anthrachinonderivate ermöglicht und so die Amino-anthrachinone zu eigentlichen Ausgangsmaterialien für jene werden läßt. Ferner sind die Amino-anthrachinone aber auch direkte Ausgangs- bzw. Zwischenprodukte für hochwichtige Farbstoffe wie Indanthren, Flavanthren, die Acridone und die Schar der Anthrimide.

### a) Darstellung.

Die Darstellung sei für die drei Gruppen der primären Amino-anthrachinone, der Alkyl- und Arylamino-anthrachinone und der Acylamino-anthrachinone getrennt besprochen.

Die *primären Amino-anthrachinone* werden gewonnen:

1. Durch Kernsynthese.
2. Durch Reduktion von Nitro-anthrachinonen.
3. Durch Austauschreaktionen aus Sulfosäuren, Halogen-, Nitro- und Oxy-anthrachinonen.

*Alkyl- und Aryl-amino-anthrachinone* gewinnt man:

1. Durch direkte Alkylierung und Arylierung.
2. Durch Austauschreaktionen aus Sulfosäuren, Halogen-, Nitro-, Oxy- und Amino-anthrachinonen.

*Acylamino-anthrachinone* werden fast nur durch Acylierung gewonnen, wenn ihre Darstellung durch Austausch negativer Reste auch prinzipiell möglich ist.

---

[1]) Höchst, D.R.P. 104750 (1898); Frdl. **5**, 272.

[2]) Höchst, D.R.P. 75490 (1893); Frdl. **4**, 337.

[3]) Bayer, D.R.P. 99078 (1897); Frdl. **5**, 305; 197082 (1907); Frdl. **9**, 689.

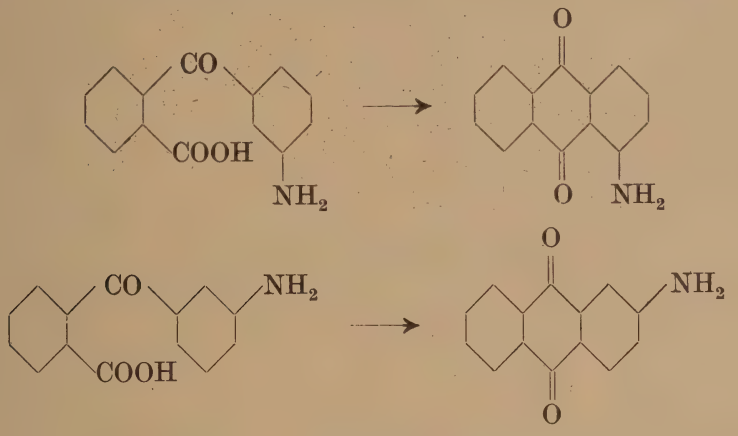
[4]) Bayer, D.R.P. 50164 (1888); Frdl. **2**, 118; 50708 (1888); Frdl. **2**, 120; 96364 (1897); Frdl. **5**, 246; 100136 (1897); Frdl. **5**, 247; 125579 (1900); Frdl. **6**, 335; 127438 (1899); Frdl. **6**, 371. — Höchst, D.R.P. 70806 (1892); Frdl. **3**, 243; 71964 (1893); Frdl. **3**, 244; 74212 (1893); Frdl. **3**, 263; 99612 (1897); Frdl. **5**, 260; 99874 (1897); Frdl. **5**, 258.

### α) *Primäre Amino-anthrachinone.*

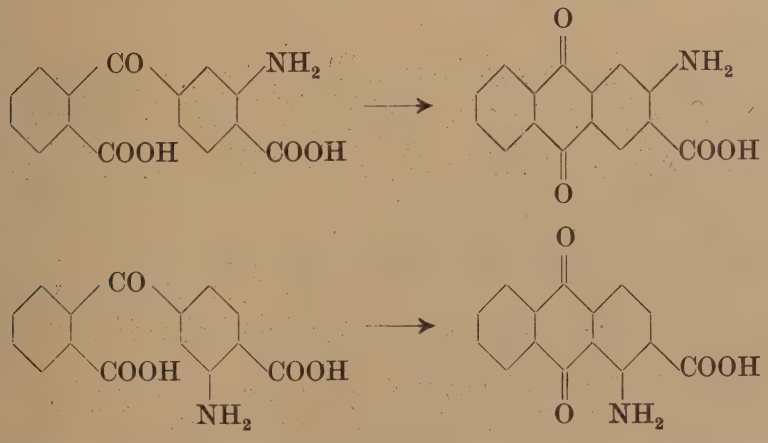
#### Kernsynthese.

Die Kernsynthese besitzt, obwohl wiederum an erster Stelle aufgeführt, wie gewöhnlich nur untergeordnete Bedeutung für die Darstellung der Anthrachinonderivate im großen, sie führt aber bisweilen zu Verbindungen, die auf anderem Wege schwer oder gar nicht zugänglich sind.

Die erforderlichen Ketonsäuren (vgl. S. 246) gewinnt man durch Nitrieren der Benzoyl-*o*-benzoesäuren oder ihre Homologen und sonstigen Derivate und darauffolgende Reduktion zu Amino-benzoyl-benzoesäuren. Der Ringschluß erfolgt nach den üblichen Methoden. So gibt 3-Amino-benzoyl-benzoesäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure 1- und 2-Amino-anthrachinon[1]):




und *o*-Amino-carboxy-benzoyl-benzoesäure gibt zu etwa 70 % 3-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure, zu etwa 30 % 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure[2]):

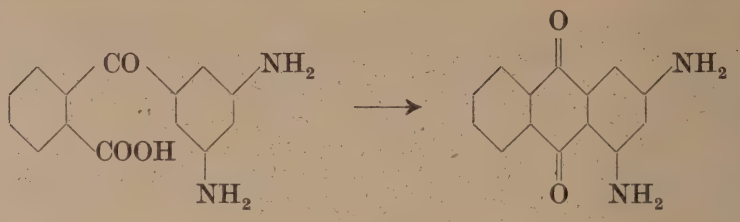



Die Ketonsäuren erhält man durch Nitrieren der leicht zugänglichen *p*-Methylbenzoyl-benzoesäure, Oxydation der Methylgruppe mit Permanganat und Reduktion der Nitrogruppe.

---

[1]) Ciba, D.R.P. 148110 (1903); Frdl. 7, 192.
[2]) Agfa, D.R.P. 248838 (1911); Frdl. 10, 604.

Überraschend leicht lassen sich die Derivate der 3,5-Diamino-benzoyl-benzoesäure zu Derivaten des 1,3-Diamino-anthrachinons kondensieren:




Der Ringschluß wird hier schon durch Erhitzen in indifferenten Mitteln, am besten aber in organischen Säuren wie Eisessig bewirkt[1]).

Man kann Amino-benzoyl-benzoesäuren auch nach den Methoden gewinnen, die bei den Anthrachinonderivaten angewandt werden, also z. B. aus halogenierten Ketonsäuren durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck und unter Zusatz von etwas Kupfer[2]).

Manche Amino-benzoyl-benzoesäuren bilden Lactame, die zu ihrer Reinigung sehr geeignet sind[3]).

### Reduktion von Nitrogruppen.

Diese Methode führt naturgemäß nur zu den einfachen am Stickstoff nicht substituierten Amino-anthrachinonen, besitzt aber für die Herstellung dieser Verbindungen große Bedeutung. Die Reduktion kann ausgeführt werden

in *saurer* (oder neutraler) Lösung mit Stannochlorid oder Zinn und Salzsäure[4]) in Eisessig, mit Bisulfiten und Sulfiten[5]); mit Schwefel in Oleum[6]); oder

in *alkalischer* Lösung mit Natriumamalgam[7]), Natriumstannit[8]), Glucose[9]), Zinkstaub[10]) (und Natronlauge oder Ammoniak) oder am besten mit Natrium- oder Ammoniumsulfid oder -hydrosulfid[11]).

---

[1]) Bad., D.R.P. 205036 (1907); Frdl. **9**, 708.

[2]) Bad., D.R.P. 234917 (1911); Frdl. **10**, 585.

[3]) Agfa, D.R.P. 258343 (1912); Frdl. **11**, 565; 260899 (1913); Frdl. **11**, 566.

[4]) Boettger und Petersen, A. **166**, 149 (1873). — Lifschütz, B. **17**, 899 (1884). — Walsh und Weizmann, Soc. **97**, 687 (1910). — Höchst, D.R.P. 72552 (1893); Frdl. **3**, 245; 81741 (1895); Frdl. **4**, 341. — Bayer, D.R.P. 100138 (1897); Frdl. **5**, 245; 102532 (1898); Frdl. **5**, 256.

[5]) Höchst, D.R.P. 78772 (1894); Frdl. **4**, 305; 126804 (1901); Frdl. **6**, 384. —Bayer, D.R.P. 103395 (1897); Frdl. **5**, 252; 152013 (1900); Frdl. **7**, 200.

[6]) Bayer, D.R.P. 108362 (1899); Frdl. **5**, 251. [7]) Claus, B. **15**, 1517 (1882).

[8]) Boettger und Petersen, A. **160**, 148 (1871). — Roemer, B. **15**, 1790 (1882); **16**, 366 (1883). — Bayer, D.R.P. 143804 (1900); Frdl. **7**, 199.

[9]) Wacker, B. **35**, 3922 (1902).

[10]) Przibram, D.R.P. 6526 (1878); Frdl. **1**, 310.

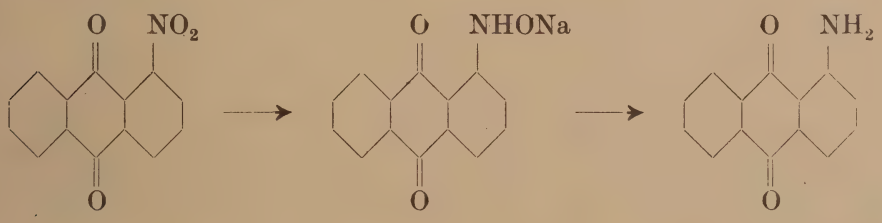
[11]) Boettger und Petersen, A. **160**, 148 (1871); **166**, 149 (1873). — Claus, B. **15**, 1517 (1882). — Roemer, B. **15**, 1790 (1882). — Lauth, C. r. **137**, 662 (1903). — R. E. Schmidt, B. **37**, 71 (1904). — Scholl und Kačer, B. **37**, 4531 (1904). — Noelting und Wortmann, B. **39**, 637 (1906). — Scholl, B. **40**, 1696 (1907); **43**, 354 (1910). — Seer, M. **32**, 160 (1911). — Schaarschmidt und Stahlschmidt, B. **45**, 3454 (1912). — Ullmann und v. d. Schalk, A. **388**, 203 (1912). — Eckert, M. **35**, 289 (1914). — Schaarschmidt, A. **407**, 184 (1915). — Beisler und Bray, Am. Soc. **47**, 2371 (1925). — Bayer, D.R.P. 135561 (1900); Frdl. **6**, 298; 143804 (1900); Frdl. **7**, 199. — Scottish Dyes Ltd., Murell Hill Works, D.R.P. 438934 (1924).

Die Methode der Reduktion durch kurzes Kochen (eventuell unter Turbinieren) mit Natriumsulfid in alkalischer Lösung ist die beste und meist angewandte, liefert aber in manchen Fällen schwefelhaltige Verbindungen[1]), deren Bildung sich jedoch durch Verwendung von Ammoniumsulfid vermeiden lassen soll. Gewöhnlich ist die Ausbeute bei der Sulfidmethode fast quantitativ.

Natriumamalgam kommt für praktische Zwecke nicht in Frage, und die ebenfalls versuchte Elektr oreduktion[2]) gibt nur geringe Ausbeuten.

Zur *partiellen Reduktion* von Dinitro-anthrachinonen hat man sich mit Erfolg der Bisulfite und tertiärer aromatischer Basen bedient. Im allgemeinen werden Nitrogruppen durch Erhitzen mit Sulfiten durch Sulfogruppen ersetzt, doch konnte Nitro-amino-anthrachinon aus Dinitro-anthrachinon durch Erhitzen mit Bisulfit auf 120—180° erhalten werden[3]). 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon erleiden beim Erhitzen mit sekundären und tertiären aromatischen Aminen, besonders Dimethylanilin, keinen Austausch, sondern werden partiell reduziert, wobei also 1-Nitro-5-amino- bzw. 1-Nitro-8-amino-anthrachinon entstehen[4]).

Bei der Reduktion in alkalischer Lösung ist gewöhnlich zunächst die Bildung klarer gefärbter Lösungen zu beobachten, was auf die Bildung alkalilöslicher Hydroxylamino-anthrachinone zurückzuführen ist[5]). Aus diesen Lösungen scheidet sich dann bei weitergehender Reduktion in der Hitze das tiefgefärbte Amin aus:




In manchen Fällen ist die Reduktion der Nitrogruppen von *Nebenreaktionen* begleitet. So kann sehr häufig bei der Verwendung von Alkalisulfiten oder -bisulfiten als Reduktionsmittel gleichzeitige Sulfierung beobachtet werden. Diese Methode hat besondere Anwendung gefunden bei Dinitro-diamino-anthrachinonen[6]), beim Dinitro-anthrarufin, Dinitro-chrysazin[7]) und ihren Alkyläthern[8]). Beim Dinitro-anthrarufin führt sie in bequemer Weise zu dem wichtigen Farbstoff Alizarinsaphirol:

---

[1]) Terres, B. **46**, 1641. — Höchst, D.R.P. 72552 (1893); Frdl. **3**, 245; 73684 (1893); Frdl. **3**, 246; 77720 (1894); Frdl. **4**, 338; 81741 (1895); Frdl. **4**, 341; 145237 (1902); Frdl. **7**, 222.

[2]) Möller, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 797. — Bayer, D.R.P. 105501 (1898); Frdl. **5**, 250.

[3]) Höchst, D.R.P. 78772 (1894); Frdl. **4**, 305.

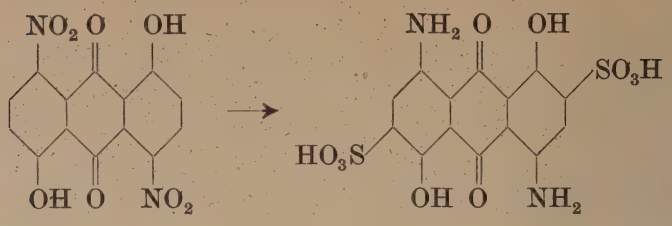
[4]) Bayer, D.R.P. 147851 (1902); Frdl. **7**, 177.

[5]) Roemer, B. **15**, 1790 (1882); **16**, 367 (1883). — R. E. Schmidt und Gattermann, B. **29**, 2934 (1896).

[6]) Höchst, D.R.P. 126804 (1901); Frdl. **6**, 384; 135409 (1901); Frdl. **6**, 386.

[7]) Bayer, D.R.P. 103395 (1897); Frdl. **5**, 252.

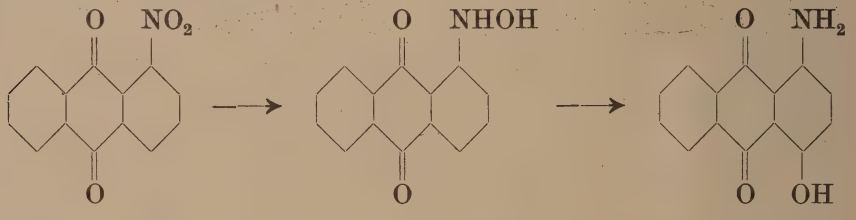
[8]) Bayer, D.R.P. 152013 (1900); Frdl. **7**, 200.



Gleichzeitige Bromierung findet statt, wenn Mono- oder Dinitro-anthrachinone mit Bromwasserstoffsäure auf 150° erhitzt werden[1]).

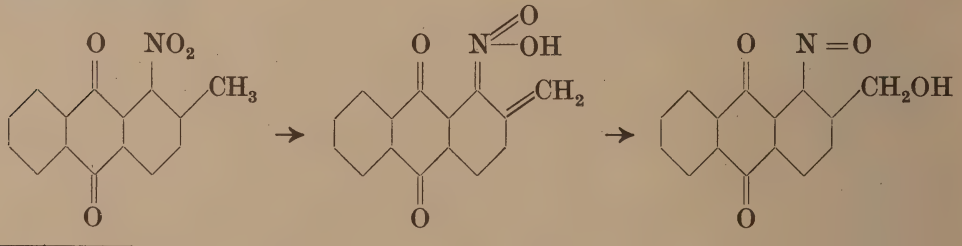
Gleichzeitige Abspaltung von Brom findet z. B. bei der Reduktion von 1-Nitro-4-brom-anthrachinon statt, wobei 1-Amino-anthrachinon entsteht[2]).

Gleichzeitige Hydroxylierung in *p*-Stellung findet bei der Darstellung von *p*-Amino-oxy-anthrachinonen aus *α*-Nitro-anthrachinonen statt, wobei man in der Weise verfährt, daß zunächst durch vorsichtige Reduktion mit Stannit oder Schwefelsesquioxyd die Hydroxylamine erzeugt werden, die durch Behandeln mit starker Schwefelsäure äußerst leicht in *p*-Amino-oxy-anthrachinone umgelagert werden[3]):



So können 4,8-Diamino-anthrarufin und 4,5-Diamino-chrysazin dargestellt werden, deren Sulfosäuren große Bedeutung haben. Chinonimide, die gleichfalls aus der Sesquioxydschmelze der *α*-Nitro-anthrachinone hervorgehen können, werden durch schweflige Säure zu *p*-Amino-oxy-anthrachinonen reduziert[4]).

*Intramolekulare Reduktion* durch eine Methylgruppe, die dabei zur Carboxylgruppe oxydiert wird, hat Scholl[5]) in dem speziellen Fall des 1-Nitro-2-methyl-anthrachinons beobachtet. Diese Reaktion ist analog der Überführung von *o*-Nitro-toluol in Anthranilsäure und vollzieht sich vielleicht in folgenden Stufen:



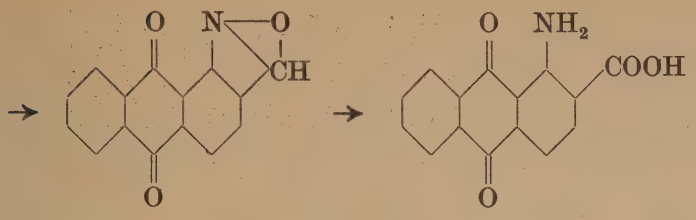
[1]) Bad., D.R.P. 128845 (1900); Frdl. 6, 317.

[2]) Battegay und Claudin, Bl. Mulh. 86, 632 (1920).

[3]) R. E. Schmidt und Gattermann, B. 29, 2934 (1896). — Bayer, D.R.P. 81694 (1893); Frdl. 4, 302.

[4]) Bayer, D.R.P. 113724 (1899); Frdl. 6, 348; 115002 (1897); Frdl. 6, 344; 116746 (1899); Frdl. 6, 350.

[5]) Scholl, M. 34, 1011 (1913).



Die Umwandlung wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge herbeigeführt. Sie erinnert ein wenig an die lichtchemische Umwandlung von *o*-Nitro-benzaldehyd in *o*-Nitroso-benzoesäure, bei welcher ebenfalls Sauerstoff der Nitrogruppe zur Oxydation einer *o*-ständigen Gruppe verbraucht wird.

### Austauschreaktionen.

Die Methode des Ersatzes negativer Gruppen besitzt insofern größere Bedeutung als die Reduktionsmethode, als es möglich ist, auf direktem Wege so zu den praktisch sehr wichtigen Alkyl- und Arylamino-anthrachinonen zu gelangen. Hier soll zunächst nur die Darstellung der einfachen Amino-anthrachinone besprochen werden. Substituenten, welche beim Erhitzen mit Ammoniak gegen die Aminogruppe vertauscht werden, sind Sulfogruppen, Halogene, Nitrogruppen und Hydroxyle.

Der *Ersatz von Sulfogruppen* durch die Aminogruppe ist wegen der leichten Zugänglichkeit der Sulfosäuren sehr wichtig und führt auf einfachstem Wege zu Amino-anthrachinonen, die anders zum Teil schwer erhältlich sind[1]). Das gilt besonders vom 2-Amino-anthrachinon, das, weil ja 2-Nitro-anthrachinon nur umständlich zu erhalten ist, eine schwer zugängliche Verbindung wäre, wenn eben nicht die Sulfogruppen im Anthrachinon so überraschend leicht mit Ammoniak reagierten, und wenn Anthrachinon-2-sulfosäure nicht so einfach zu erhalten wäre. Für die Darstellung der $\alpha$-Amino-anthrachinone ist das Verfahren von ebenso großer Bedeutung, wenn auch $\alpha$-Nitro-anthrachinone leicht durch Nitrierung zugänglich sind. Das Verfahren über die Sulfosäure liefert nämlich die besten Ausbeuten und reinsten Produkte, während Nitro-anthrachinone nur dann gute Resultate bei der Reduktion geben, wenn sie rein sind, was aber in der Technik fast nie der Fall ist. Im übrigen sind die Sulfosäuren auch billiger als die Nitro-anthrachinone.

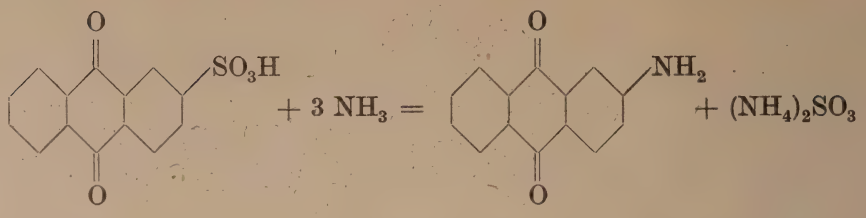
Man führt den Austausch durch Erhitzen mit starkem (10—25 %igem) wäßrigem Ammoniak auf ca. 180—200° herbei[2]). Erhitzt man jedoch einfach die Sulfosäuren mit Ammoniak, so werden nach v. Perger[3]) nur bis 19 % der theoretischen Menge erhalten, woran das gleichzeitig gebildete Sulfit schuld ist:

---

[1]) Bayer, D.R.P. 135634 (1901); Frdl. **6**, 305; 175024 (1902); Frdl. **8**, 283; 181722 (1903); Frdl. **8**, 284. — Bad., D.R.P. 256515 (1911); Frdl. **11**, 551; 288996 (1913); Frdl. **12**, 412. — Höchst, D.R.P. 267212 (1912); Frdl. **11**, 552. — Ciba, D.R.P. 391073 (1921); Frdl. **14**, 847. — v. Perger, B. **12**, 1567 (1879). — R. E. Schmidt, B. **37**, 69 (1904). — Kaufler und Imhoff, B. **37**, 4708 (1904). — Ullmann und Medenwald, B. **46**, 1798 (1913).

[2]) v. Perger, B. **12**, 1567 (1879). — Bayer, D.R.P. 135634 (1901); Frdl. **6**, 305.

[3]) v. Perger, B. **12**, 1567 (1879). — Bourcart, B. **12**, 1418 (1879); Bl. [2] **33**, 264 (1880).




das reduzierend wirken und so zu Nebenreaktionen Veranlassung geben kann. Durch Verwendung des Natriumsalzes der 2-Sulfosäure („Silbersalz") und durch längeres Erhitzen konnten Ullmann und Medenwald[1]) die Ausbeute auf 60 % steigern; am besten macht man aber das Sulfit unschädlich. Dies läßt sich durch Zusatz von Bariumchlorid[2]), unter gewissen Bedingungen auch Calciumchlorid[3]) erreichen, wobei schwer lösliches und weniger schädliches Bariumsulfit entsteht, oder besser durch Oxydation des Sulfits besonders mit Arsensäure oder Braunstein[4]) (Weldonschlamm), auch mit organischen Stoffen wie Nitrobenzol[5]), welches dabei zu Anilin reduziert wird. Hierbei wird also die Anilingewinnung mit der Darstellung von Amino-anthrachinon vereinigt. Noch mehr empfehlen sich Sulfosäuren aromatischer Nitroverbindungen[6]). Die Ausbeuten steigen bei diesen Verfahren auf 90 % der Theorie.

Unter gleichzeitiger Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon werden β-Amino-anthrachinone aus 9,10-Dihalogen-anthracen-β-sulfosäuren gewonnen. So erhält man durch Erhitzen dieser in einfacher Weise aus Anthracen darstellbaren Körper mit Ammoniak und Braunstein auf 180—200° 2-Amino-anthrachinon, 2,6- und 2,7-Diamino-anthrachinon[7]).

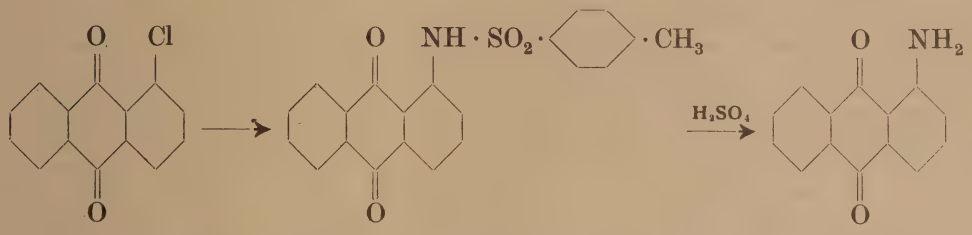
Beim Erhitzen von anthrachinon-2-sulfosaurem Natrium mit Natriumamid werden nur sehr schlechte Resultate erhalten[8]).

Der *Ersatz von Halogen*[9]) erfordert nicht unbedingt den Zusatz von Kupfer oder Kupferverbindungen, wird aber dadurch sehr begünstigt. So lassen sich z. B. 2-Amino- und 2,6-Diamino-anthrachinon in zum Teil fast theoretischer Ausbeute aus den entsprechenden Chlorverbindungen durch Erhitzen mit wäßrigem (nicht alkoholischem oder alkoholisch-wäßrigem) Ammoniak auf 200° mit oder ohne Kupferzusatz erhalten[10]). Ferner kann z. B. 1,2-Diamino-anthrachinon aus 1-Brom-2-amino-anthrachinon-3-sulfosäure mit Ammoniak und etwas Kupfer bei 100° und darauffolgende Abspaltung der Sulfogruppe dargestellt werden[11]).

---

[1]) Ullmann und Medenwald, B. **46**, 1798 (1913).
[2]) Höchst, D.R.P. 267212 (1912); Frdl. **11**, 552; 273810 (1913); Frdl. **12**, 411.
[3]) Geigy, D.R.P. 347683 (1918); Frdl. **13**, 398.
[4]) Bad., D.R.P. 256515 (1911); Frdl. **11**, 551.
[5]) Ciba, A. P. 1255719. [6]) Ciba, D.R.P. 391073 (1921); Frdl. **14**, 847.
[7]) Bad., D.R.P. 288996 (1913); Frdl. **12**, 412. [8]) Sachs, B. **39**, 3019 (1906).
[9]) Bayer, D.R.P. 195139 (1907); Frdl. **9**, 713; 216773 (1908); Frdl. **9**, 714. — Bad., D.R.P. 121121 (1900); Frdl. **6**, 398; 206645 (1907); Frdl. **9**, 720; 247411 (1911); Frdl. **10**, 602; 256344 (1912); Frdl. **11**, 597. — Höchst, D.R.P. 231091 (1909); Frdl. **10**, 587. — I. G., D.R.P. 435478 (1924). — Ullmann, D.R.P. 224982 (1909); Frdl. **10**, 586. — Ullmann und Fodor, A. **380**, 317 (1911). — Ullmann und Billig, A. **381**, 17 (1911). — Junghans, A. **399**, 316 (1913). — Ullmann und Dasgupta, B. **47**, 562 (1914). — Ullmann und Bincer, B. **49**, 747 (1916). — Ullmann und Schmidt, B. **52**, 2112 (1919). — Ullmann und Conzetti, B. **53**, 834 (1920). — Battegay und Claudin, Bl. Mulh. **87**, 71 (1921). [10]) Bad., D.R.P. 295624 (1912); Frdl. **13**, 398.
[11]) Höchst, D.R.P. 231091 (1909); Frdl. **10**, 587.

In manchen Fällen empfiehlt sich die von Ullmann und Fodor[1]) ausgearbeitete *Toluolsulfamid-Methode*, bei der die Anwendung von Druck vermieden wird. Man führt das Halogen-anthrachinon zunächst durch Erhitzen mit Toluolsulfamid in das Toluolsulfamido-anthrachinon über und dieses durch Verseifen mit konzentrierter Schwefelsäure in das Amino-anthrachinon:

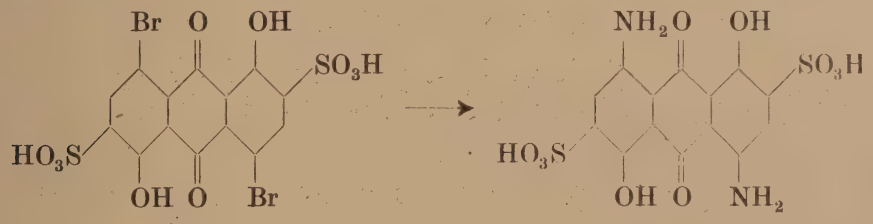



Der Toluolsulfamid-Methode verwandt ist die Kondensation von Halogenanthrachinonen mit Phthalimiden zu Phthalimido-anthrachinonen, die beim Erhitzen mit Schwefelsäure glatt die entsprechenden Amino-anthrachinone geben. Die Phthalimido-anthrachinone lassen sich auch zu Phthaloylaminoanthrachinonen mit Alkali aufspalten.

Auf diese Weise kann z. B. 1,3-Diamino-anthrachinon vorteilhaft aus 1,3-Dibrom-anthrachinon erhalten werden[2]), ferner auch Amino-anthrachinon-sulfosäuren besser als mit Hilfe von Ammoniak[3]).

Andere Substituenten üben, besonders wenn sie dem Halogen benachbart sind, einen bedeutenden Einfluß auf die Leichtigkeit aus, mit der die Reaktion vonstatten geht. So kann zwar in der 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure der Austausch bewirkt werden, verläuft aber viel glatter, wenn man die Ester statt der Säure nimmt[4]).

Besonders reaktiv ist das Brom im 2-Brom-anthrachinon-1-nitril, während $\beta$-ständige Bromatome sonst wenig beweglich sind. Für diesen Fall eignet sich übrigens die Ullmann-Fodorsche Methode nicht, weil mit der Verseifung des Toluolsulfaminderivates die Verseifung der Cyangruppe Hand in Hand geht[5]). Wohl ihren Höhepunkt erreicht die Beweglichkeit der Bromatome (allerdings $\alpha$-ständiger) in der 4,8-Dibrom-anthrarufin-2,6-disulfosäure, die schon beim Erhitzen mit Ammoniak auf nur 30—40° Alizarinsaphirol B gibt[6]):

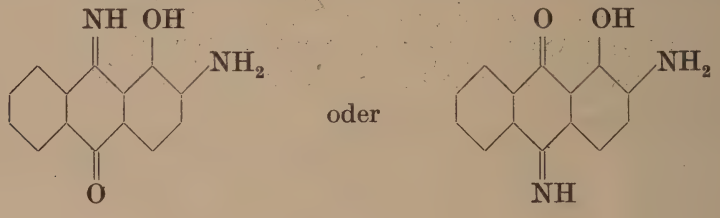



[1]) Ullmann und Fodor, A. **380**, 317 (1911).
[2]) Battegay und Claudin, Bl. Mulh. **87**, 71 (1921).
[3]) Agfa, D.R.P. 293100 (1914); Frdl. **12**, 445.
[4]) Bad., D.R.P. 247411 (1911); Frdl. **10**, 602; 256344 (1912); Frdl. **11**, 597. — Ullmann, B. **49**, 747 (1916). [5]) Schaarschmidt, A. **405**, 115 (1914).
[6]) Bayer, D.R.P. 195139 (1907); Frdl. **9**, 713.

Technisch ist aber der Ersatz von Halogen durch die Aminogruppe kaum von Bedeutung.

Der *Ersatz von Nitrogruppen* durch Erhitzen mit Ammoniak geht recht schlecht vor sich; es werden dabei wenig brauchbare Gemische erhalten[1]), wenn auch alkoholisches Ammoniak etwas bessere Resultate zu geben scheint[2]). Für die Darstellung von Amino-anthrachinonen aus Nitro-anthrachinonen steht ja aber auch die vorzügliche Methode der Reduktion zur Verfügung.

Der *Ersatz von Hydroxylgruppen* durch Aminogruppen[3]) geht nicht ganz leicht vor sich (sofern nicht Schwefelsäureester oder Borsäureester zur Verwendung kommen), wenigstens werden unter den Reaktionsbedingungen, die dazu erforderlich sind, bisweilen gleichzeitig die *ms*-Carbonyle angegriffen, während ja Anthrachinon selbst gegen Ammoniak beständig ist. So ist die Verbindung, die aus Alizarin und Ammoniak bei ca. 140° entsteht, nicht, wie v. Perger[4]) annahm, 1,2-Diamino-anthrachinon, sondern, wie Scholl und Parthey[5]) fanden, ein Imid des 1-Oxy-2-amino-anthrachinons:




Für ein Imid hatten schon Liebermann und Troschke[6]) die Verbindung angesehen. Ihr Alizarinimid ist jedoch 1-Oxy-2-amino-anthrachinon, das durch siedendes Wasser, Alkalien oder Säuren aus dem Imid entsteht und auch direkt durch Verseifung des Imids erhalten wird, wenn man Ammoniak bei 170° auf Alizarin einwirken läßt. Beim Sieden mit Eisessig entsteht aus dem Imid 1-Oxy-2-acetamino-anthrachinon.

Aus Chrysazin erhielt Schrobsdorff[7]) durch Erhitzen mit Ammoniak auf 145° 1-Oxy-8-amino-anthrachinon (Chrysazinamid).

Die Einwirkung von Ammoniak auf die Schwefelsäureester der Oxyanthrachinone im Sinne eines Austausches geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich[8]).

Der *Hofmannsche Abbau* von Anthrachinon-carbonsäureamiden besitzt keine praktische Bedeutung, ist aber gleichwohl mehrmals, besonders auch zu Identifizierungszwecken durchgeführt worden. So erhielten Graebe und Blu-

---

[1]) Przibram, D.R.P. 6526 (1878); Frdl. **1**, 310.

[2]) Höchst, D.R.P. 78772 (1894); Frdl. **4**, 305.

[3]) Bayer, D.R.P. 61919 (1890); Frdl. **3**, 233; 66917 (1891); Frdl. **3**, 234; 64876 (1890); Frdl. **3**, 235; 72204 (1891); Frdl. **3**, 239; 82346 (1893); Frdl. **4**, 307; 97637 (1898); Frdl. **5**, 291. — Bad., D.R.P. 77721 (1892); Frdl. **4**, 281; 119959 (1899); Frdl. **6**, 339; 158150 (1904); Frdl. **8**, 311. — Höchst, D.R.P. 205149 (1907); Frdl. **9**, 724; 204411 (1907); Frdl. **9**, 726. — v. Perger, J. pr. [2] **18**, 133 (1878). — Liebermann, A. **183**, 206 (1876). — Scholl und Parthey, B. **39**, 1201 (1906).

[4]) v. Perger, J. pr. [2] **18**, 133 (1878).

[5]) Scholl und Parthey, B. **39**, 1201 (1906).

[6]) Liebermann, A. **183**, 206 (1876).

[7]) Schrobsdorff, B. **36**, 2936 (1903).

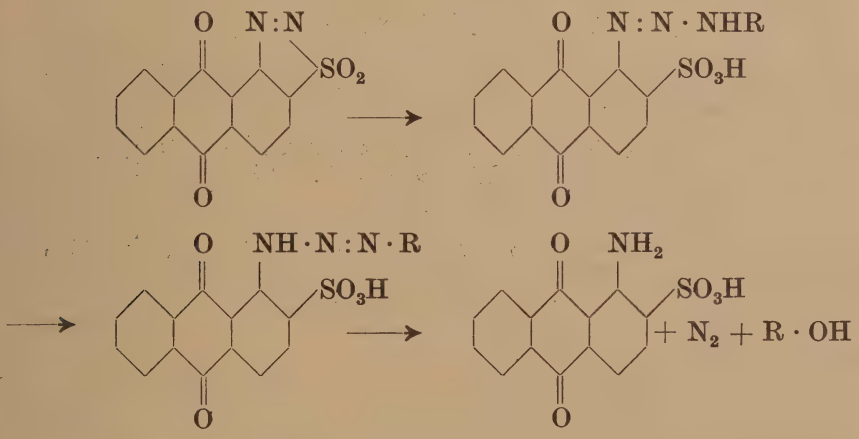
[8]) Bayer, D.R.P. 61919 (1890); 64876 (1890); 65569 (1890); 65650 (1890); 66917 (1891); Frdl. **3**, 233—236. — R. E. Schmidt, J. pr. [2] **43**, 237 (1891).

menfeld[1]) 1-Amino-anthrachinon aus dem entsprechenden Amid durch Behandeln mit Brom und Kalilauge bei Wasserbadtemperatur. 1-Nitro-2-amino-anthrachinon konnte Terres[2]) mit Brom und Kalilauge erst dann erfolgreich aus dem Amid erhalten, als dieses in allerfeinster Verteilung in Reaktion gebracht wurde.

In manchen Fällen versagt Hypobromit; Hypochlorite oder Jodosobenzol leisten dann bessere Dienste[3]).

Als Bildungsweise der Amino-anthrachinone möge noch die *Oxydation von Acetamino-anthracenen* und darauffolgende Verseifung der Acetamino-anthrachinone erwähnt werden, ein Verfahren, das aber für die Darstellung der Amino-anthrachinone ebensowenig Bedeutung besitzt wie der analoge Prozeß für die Oxy-anthrachinone[4]).

Die *Rückverwandlung von Diazoniumsalzen* in Amino-anthrachinone gelingt, im Gegensatz zu anderen Fällen in der aromatischen Reihe, wenigstens beim 1-Diazo-anthrachinon-2-sulfosäure-anhydrid sehr glatt und kann geradezu zur Reinigung der Amino-sulfosäure dienen[5]). Man kuppelt das Diazoprodukt mit Ammoniak oder primären Aminen, wobei im Falle des Ammoniaks sofort unter stürmischer Stickstoffentwicklung das Amin entsteht, während primäre Amine faßbare Diazoamidoverbindungen geben, die wahrscheinlich nach folgendem Schema beim Erhitzen mit Schwefelsäure zerfallen:




1,5- und 1,8-Tetrazo-anthrachinon geben auf diese Weise nur zum Teil die Diamino-anthrachinone zurück, daneben auch die Amino-oxy-anthrachinone, vielleicht infolge mangelhafter Kupplung.

Eine *direkte Einführung der Aminogruppe* in α-Stellung durch Behandeln mit einer Lösung von Hydroxylamin in konzentrierter Schwefelsäure und Ferrosulfat ist auch beim Anthrachinon beschrieben worden, liefert aber höchst unzulängliche Ausbeuten[6]).

---

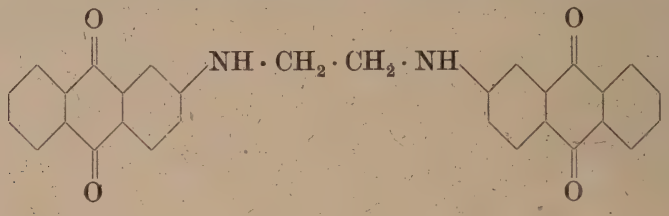
[1]) Graebe und Blumenfeld, B. 30, 1116 (1897).
[2]) Terres, B. 46, 1639 (1903).
[3]) Willgerodt und Maffezzoli, J. pr. [2] 82, 205 (1910).
[4]) Z. B.: Liebermann und Bollert, B. 15, 229 (1882).
[5]) Wacker, B. 35, 2597 (1902).
[6]) de Turski, D.R.P. 287756 (1914); Frdl. 12, 120. — Kniatowna, Bl. [4] 35, 207 (1924).

*β. N-Alkyl- und Arylamino-anthrachinone.*

Zwei Methoden dienen zu ihrer Darstellung:
die Alkylierung und Arylierung der Amino-anthrachinone und
die direkte Einführung der Aminreste durch Ersatz negativer Gruppen im Anthrachinon.

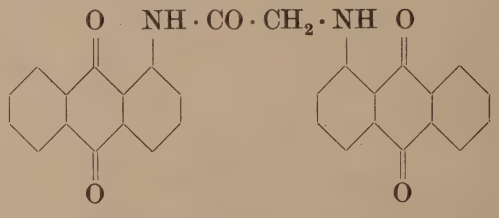
**Alkylierung.**

Zur Alkylierung können zunächst einmal die *Alkylhalogenide* dienen[1]). Besonders leicht alkylierbar sind die α-Amino-anthrachinone (vgl. die schwere Alkylierbarkeit der α-Oxy-anthrachinone, S. 345). Die Benzylierung geht schon in wäßriger Lösung unterhalb 100° vor sich[2]). Nach Einführung der Toluolsulfogruppe läßt sich 2-Amino-anthrachinon auch gut mit Äthylenbromid kondensieren, und aus dem Kondensationsprodukt wird durch Abspaltung der Toluolsulforeste das 2,2′-Bis-anthrachinonyl-äthylendiamin erhalten[3]):




Mit Chloressigsäure erhielten Willgerodt und Maffezzoli[4]) aus 2-Amino-anthrachinon-3-carbonsäure kein Glycin, sondern ein Chloracetylamino-anthrachinon; das gleiche Ergebnis erzielte Eckert[5]) mit Chloressigester. α-Glycine konnten Seer und Weitzenböck[6]) jedoch durch Erhitzen mit Chloressigsäure und Natriumacetat auf 170° darstellen.

Verbindungen, die auch gleichzeitig Acylamino-anthrachinone sind, entstehen aus ω-Chlor-acetylamino-anthrachinonen und Amino-anthrachinonen beim Erhitzen in Nitrobenzol[7]):

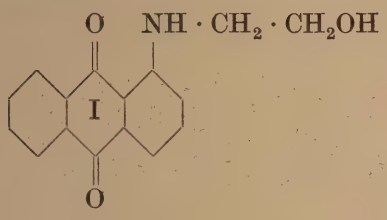


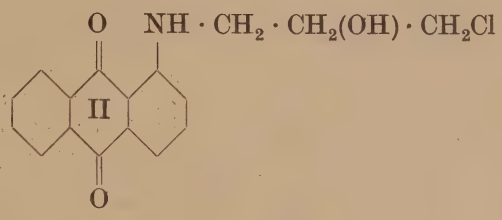

Weiterhin hat man *Dialkylsulfate*, besonders Dimethylsulfat[8]) zur Alkylierung herangezogen, wobei sich aber herausgestellt hat, daß beim Erhitzen von *p*-Amino-arylamino-anthrachinonen mit diesen Verbindungen nicht nur Alkylierung der freien Aminogruppe, sondern gleichzeitige Sulfierung wohl

[1]) Bayer, D.R.P. 75076 (1893); Frdl. **3**, 241.
[2]) Bayer, D.R.P. 115857 (1899); Frdl. **6**, 354. — Seer und Weitzenböck, M. **31**, 379 (1910). [3]) Ullmann und Medenwald, B. **46**, 1798 (1913).
[4]) Willgerodt und Maffezzoli, J. pr. [2] **82**, 217 (1910).
[5]) Eckert, M. **35**, 290 (1914).
[6]) Seer und Weitzenböck, M. **31**, 379 (1910).
[7]) Bad., D.R.P. 248997 (1911); Frdl. **11**, 626.
[8]) Bayer, D.R.P. 125576 (1900); Frdl. **6**, 358.

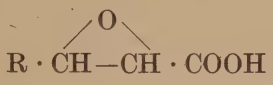
im Arylkern eintritt[1]). Daß hier keine Schwefelsäure sulfierend wirkt, geht daraus hervor, daß die Reaktion selbst bei Gegenwart überschüssiger Soda stattfindet. Man kann Amino-anthrachinone auch bequem mit Dimethylsulfat, ja auch Methylalkohol in Gegenwart starker Schwefelsäure bei ca. 180° methylieren, wobei fast allein Monomethylderivate entstehen[2]).

*Alkylenoxyde* sind leicht an Amino-anthrachinone zu addieren[3]). Äthylenoxyd gibt mit 1-Amino-anthrachinon Verbindung I, während Epichlorhydrin unter Erhaltung des Chloratoms höchstwahrscheinlich Verbindung II gibt:



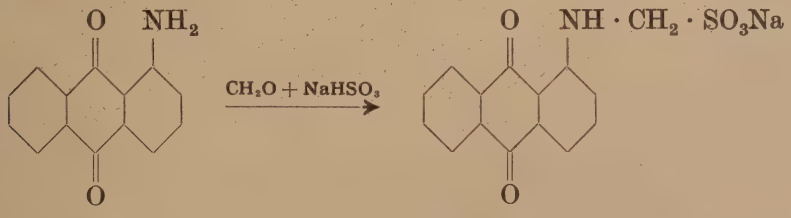




Auch Aryl- und Alkyl-glycid-säuren:




können leicht an Amino-anthrachinone addiert werden[4]).

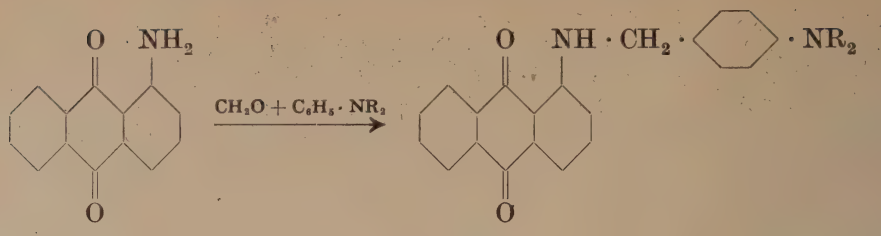
Gewisse *Aldehyde* vermögen alkylierend zu wirken, wobei natürlich ein reduzierend wirkender Stoff zugegen sein muß. Bei Verwendung von Formaldehyd scheint dieser selbst als Reduktionsmittel zu wirken, denn man kann mit großem Überschuß an Formaldehyd in stark mineralsaurer Lösung N-Methylamino-anthrachinone erzeugen[5]), in manchen Fällen auch mit geringem Überschuß und in neutraler Lösung[6]). Beim Behandeln von Aminoanthrachinonen mit Formaldehyd in Gegenwart von Bisulfiten geht jedoch der Methyl-sulfosäurerest an die Aminogruppe[7]):



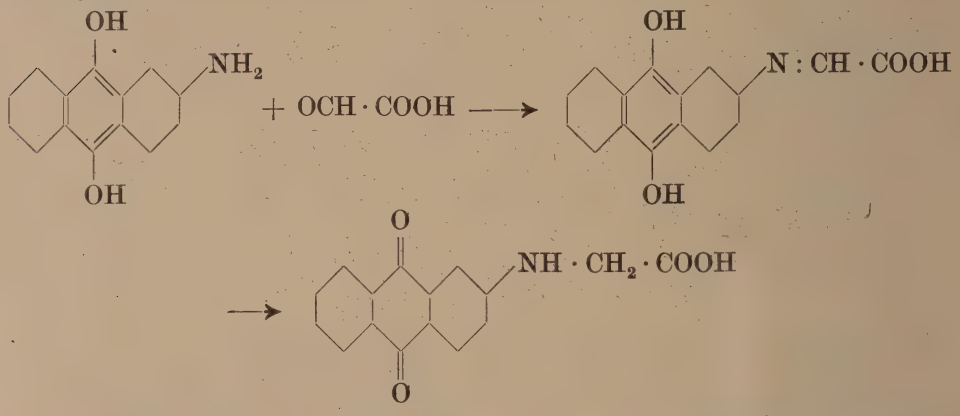

In Gegenwart tertiärer aromatischer Basen werden, ohne weiteres Reduktionsmittel, in analoger Reaktion folgende Körper erhalten[8]):

---

[1]) Höchst, D.R.P. 174131 (1905); Frdl. 8, 320.
[2]) Bayer, D.R.P. 288825 (1914); Frdl. 12, 414.
[3]) Bayer, D.R.P. 218571 (1908); Frdl. 9, 714; 235312 (1910); Frdl. 10, 589.
[4]) Brit. Dyest. Corp., Baddiley und Tatum, D.R.P. 430831 (1924).
[5]) Bayer, D.R.P. 156056 (1901); Frdl. 8, 288. — Vgl. Bad., 123745 (1900); Frdl. 6, 309. [6]) I. G., D.R.P. 443585 (1925).
[7]) Bayer, D.R.P. 112115 (1899); Frdl. 6, 356.
[8]) Höchst, D.R.P. 236769 (1910); Frdl. 10, 591.



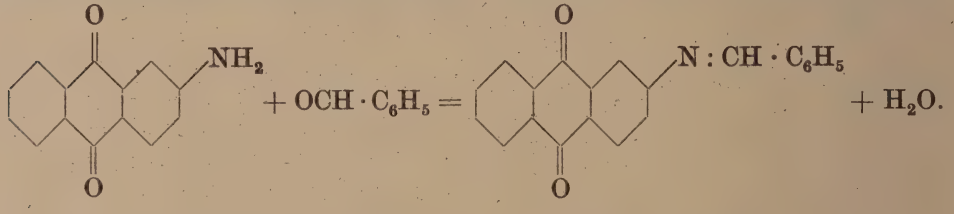

Kondensiert man Glyoxylsäure oder Thioglyoxylsäure nicht mit Amino-anthrachinonen, sondern mit Amino-anthrahydrochinonen, so wirkt die Leukoform reduzierend auf das primär entstehende Azomethin, und es bildet sich das Glycin[1]):




Die Methylenamino-anthrachinone (*Azomethine*) sind mit Hilfe von Formaldehyd natürlich leicht zu erhalten[2]):

$$A \cdot NH_2 + O \cdot CH_2 = A \cdot N : CH_2 + H_2O,$$

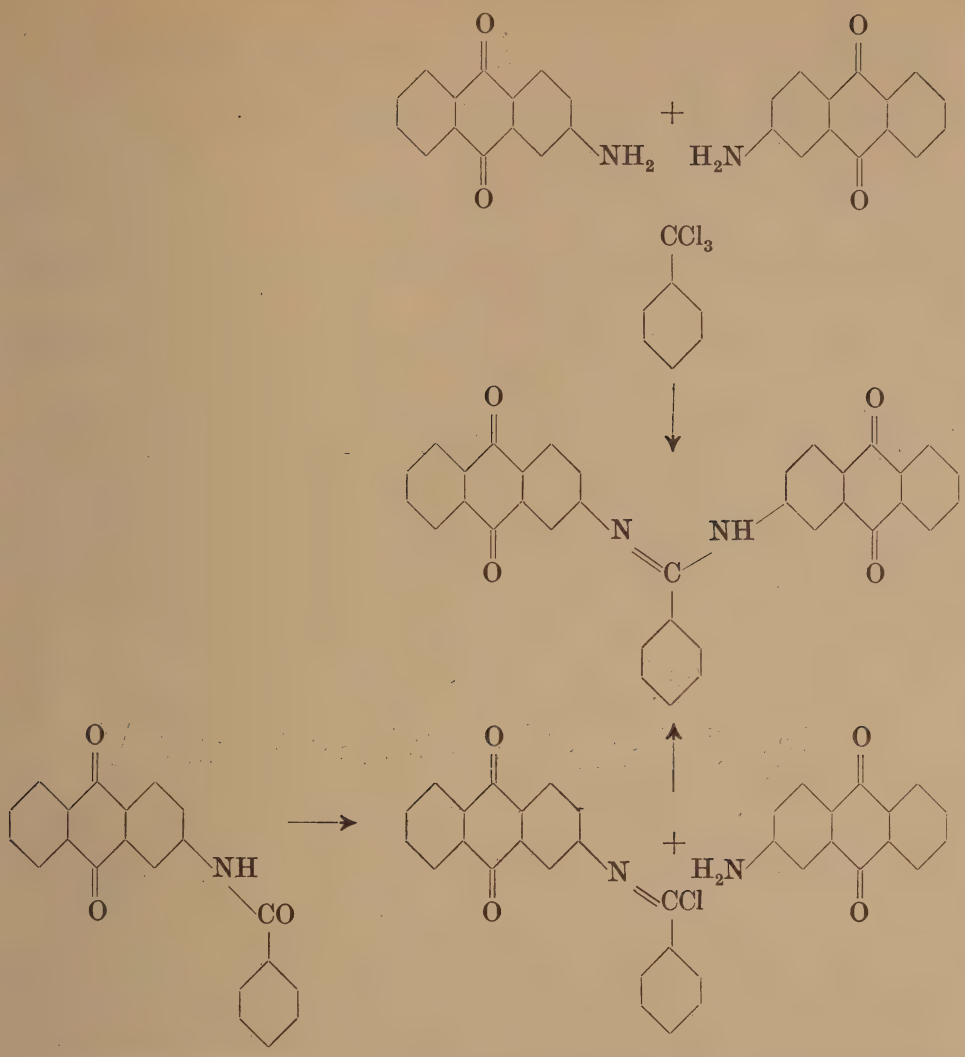
desgleichen Benzyliden-amino-anthrachinone mit Hilfe von Benzaldehyd[3]):




Die Kondensation ist aber nur in der $\beta$-Reihe möglich[4]).

Als Alkyl- und Alkylen-amino-anthrachinone können formal auch die *Amidine* aufgefaßt werden, die auf verschiedene Weise aus 2-Amino-anthrachinon zu erhalten sind[5]). Das Di-($\beta$-anthrachinonyl)-benzamidin läßt sich z. B. aus Benzotrichlorid und 2-Amino-anthrachinon darstellen; ferner auch durch Umsatz des aus 2-Benzoylamino-anthrachinon und Phosphorpentachlorid erhältlichen Imidchlorids mit 2-Amino-anthrahinon:

[1]) Höchst, D.R.P. 232127 (1909); Frdl. 10, 588.
[2]) Bad., D.R.P. 279866 (1914); Frdl. 12, 419.
[3]) Kaufler, Z. F. T. 2, 469 (1904).
[4]) Vgl. Möhlau, B. 45, 2233 (1912). — I. G., D.R.P. 436537 (1925).
[5]) Bad., D.R.P. 246477 (1912); Frdl. 11, 572; 248656 (1912); Frdl. 11, 573.




Amidine mit anderer aromatischer Komponente entstehen durch Kondensation von $\beta$-Amino-anthrachinonen mit Tetrachlorkohlenstoff und Naphthalin, Diphenyl usw. in Gegenwart von Kupfer. Das entsprechende Amidin der Ameisensäure ist aus Orthoameisensäureester und 2-Amino-anthrachinon erhältlich.

### Arylierung.

Die Arylierung kann bei $\alpha$- wie $\beta$-Amino-anthrachinonen analog der Alkylierung durch Erhitzen mit *Arylhalogeniden* auf ca. 200° bewirkt werden[1]), erfordert aber außer dem Zusatz säurebindender Mittel wie Natrimcarbonat als Katalysator noch Kupferpulver oder Kupfersalze wie das Chlorid oder Acetat. Auch eine ganze Reihe von aromatischen Dihalogenverbindungen konnte so mit Amino-anthrachinonen kondensiert werden, vor allem

[1]) Bayer, D.R.P. 175069 (1905); Frdl. 8, 291. — Höchst, D.R.P. 255821 (1911); Frdl. 11, 628. — Bad., D.R.P. 280881 (1913); Frdl. 12, 455.

*p*-Dichlorbenzol[1]) Cl · C$_6$H$_4$ · Cl.

*p,p'*-Dichlor-diphenyl[2]) Cl · C$_6$H$_4$ · C$_6$H$_4$ · Cl.

*p,p'*-Dichlor-diphenylmethan[3]) Cl · C$_6$H$_4$ · $CH_2$ · C$_6$H$_4$ · Cl.

*p,p'*-Dichlor-diphenyläther[4]) Cl · C$_6$H$_4$ · O · C$_6$H$_4$ · Cl.

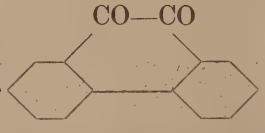
*p,p'*-Dichlor-diphenylsulfid[4]) Cl · C$_6$H$_4$ · S · C$_6$H$_4$ · Cl.

*p,p'*-Dichlor-diphenylamin[4]) Cl · C$_6$H$_4$ · NH · C$_6$H$_4$ · Cl.

*p,p'*-Dichlor-diphenylsulfon[5]) Cl · C$_6$H$_4$ · $SO_2$ · C$_6$H$_4$ · Cl.

*p,p'*-Dichlor-benzophenon[6]) Cl · C$_6$H$_4$ · CO · C$_6$H$_4$ · Cl.

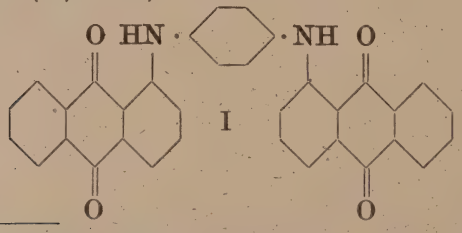
*p,p'*-Dichlor-benzil[7]) Cl · C$_6$H$_4$ · CO · CO · C$_6$H$_4$ · Cl.

3,7-Dichlor-phenanthrenchinon[8]) Cl ·  · Cl

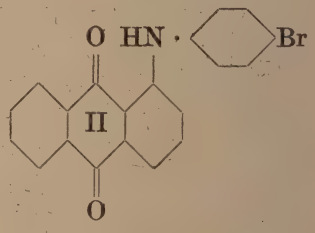
*p,p'*-Dichlor-diphenyl-harnstoff[9]) Cl · C$_6$H$_4$ · NH · CO · NH · C$_6$H$_4$ · Cl und

allgemein[10]) Cl · C$_6$H$_4$ · NH · CO · $(CH_2)_n$ · CO · NH · C$_6$H$_4$ · Cl.

Dabei wird aber nicht ausschließlich die durch Ersatz beider Halogenatome entstehende Verbindung erhalten; bei *p*-Dibrombenzol z. B. treten etwa gleiche Mengen des Phenylen-diamins (I) und des Brom-anilido-anthrachinons (II) auf[11]):



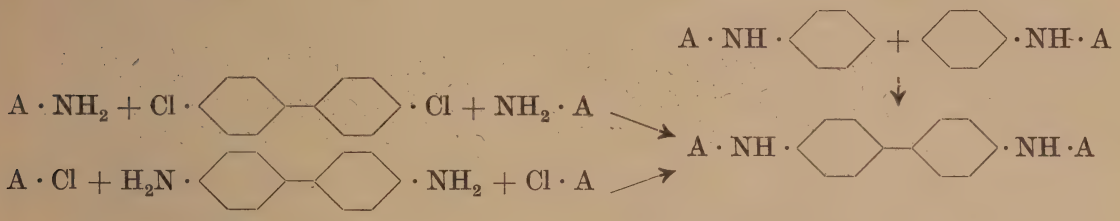
I



II

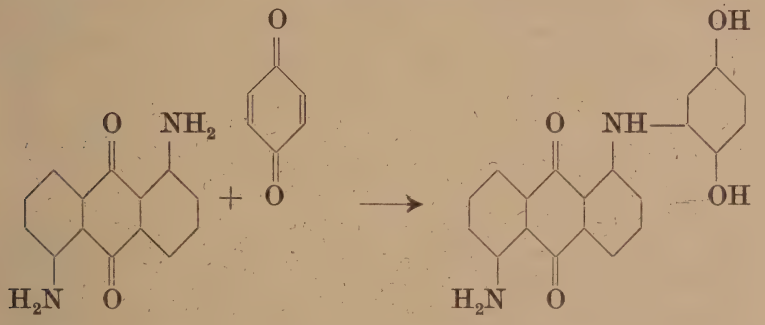
[1]) Bayer, D.R.P. 215294 (1907); Frdl. 9, 755.
[2]) Bayer, D.R.P. 230409 (1909); Frdl. 10, 626.
[3]) Bad., D.R.P. 230411 (1909); Frdl. 10, 625.
[4]) Bayer, D.R.P. 248655 (1910); Frdl. 10, 627.
[5]) Bayer, D.R.P. 234518 (1910); Frdl. 10, 628.
[6]) Bad., D.R.P. 220579 (1909); Frdl. 9, 756.
[7]) Bad., D.R.P. 222205 (1909); Frdl. 10, 621.
[8]) Bad., D.R.P. 222206 (1909); Frdl. 10, 622.
[9]) Höchst, D.R.P. 241837 (1910); Frdl. 10, 630.
[10]) Höchst, D.R.P. 241838 (1910); Frdl. 10, 630. [11]) Laubé, B. 40, 3564 (1907

Durch Oxydation von Arylamino-anthrachinonen mit Braunstein oder Bichromaten können dieselben Diphenylderivate[1]) erhalten werden, die aus *p,p'*-Dichlor-diphenyl entstehen, und die natürlich auch aus Benzidin und dem Halogen-anthrachinon dargestellt werden können:




Die Arylierung gibt im allgemeinen nicht so gute Resultate wie der umgekehrte Weg, die Einführung des Arylaminrestes mit Hilfe der Halogen-anthrachinone[2]).

*Arylierung auf dem Wege der Addition* findet statt, wenn Diaminoanthrachinone mit Benzochinon oder α-Naphthochinon kondensiert werden[3]), z. B.:




Vermöge ihrer freien Aminogruppe können die Produkte mit β-Halogen-anthrachinonen zu Dianthrimiden kondensiert werden. Bei der Acylierung entstehen orangefärbende Küpenfarbstoffe[4]).

Ähnlich wohl addieren sich Amino-anthrachinone an β-Naphthochinon-3-carbonsäure[5]).

Unter gleichzeitiger Oxydation lassen sich Anthrachinonyl-aminreste in Aposafranine durch Erhitzen mit alkalischen Mitteln einführen. Die Aposafranine gehen dabei in N-Anthrachinonyl-safranine über[6]).

Ein Amino-anthrachinon, dessen Stickstoffatom Ringglied eines Imidazolringes geworden ist, entsteht aus 2'-Amino-1-anilino-anthrachinon durch Acetylierung in Gegenwart von Kaliumacetat[7]):

---

[1]) Weiler ter Meer, D.R.P. 251845 (1911); Frdl. 11, 627. — Braß, B. 46, 2907 (1913).

[2]) Ullmann und Fodor, A. 380, 327, 339 (1911). — Ullmann und Ochsner, A. 381, 4 (1911).

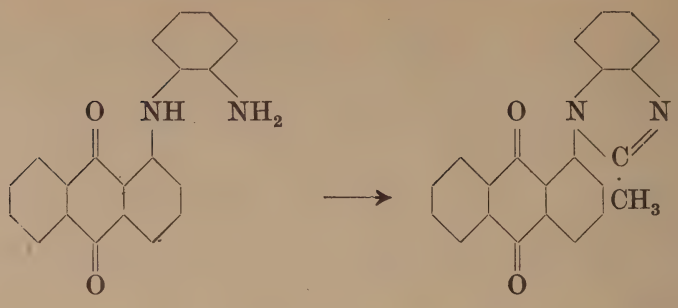
[3]) Cassella, D.R.P. 267414 (1912); 267415 (1912); 267416 (1912); 269801 (1912); Frdl. 11, 631—634. — Vgl. Ciba, D.R.P. 374836 (1921); Frdl. 14, 881.

[4]) I. G., D.R.P. 440891 (1925).

[5]) Cassella, D.R.P. 280712 (1913); Frdl. 12, 475.

[6]) Agfa, D.R.P. 355491 (1919); Frdl. 14, 774; 357236 (1920); Frdl. 14, 775.

[7]) Ullmann und Fodor, A. 380, 332 (1911).



Es ist dies natürlich kein eigentliches „Anthrachinon-imidazol", sondern ein *Anthrachinonyl-imidazol* und ist deshalb hier zur Erwähnung gekommen.

### Austauschreaktionen.

Die negativ substituierten Anthrachinone sowie die Oxy-anthrachinone können außer mit Ammoniak (S. 411ff.) kondensiert werden mit primären aliphatischen Aminen, sekundären aliphatischen Aminen (auch Piperidin), primären aromatischen Aminen (auch Amino-anthrachinonen) und in einzelnen Fällen auch mit sekundären aromatischen Aminen (wie Diphenylamin und Carbazol). Die Zahl der auf diese Weise dargestellten Alkyl- und Arylamino-anthrachinone ist enorm groß, weil die Reaktion vielfach sehr leicht vonstatten geht und viele der entstehenden Produkte brauchbare Farbstoffe sind oder doch durch Sulfierung in solche übergeführt werden können. Am meisten ist *p*-Toluidin für die Kondensation verwandt worden.

Es kommen wie beim Austausch gegen die Aminogruppe wieder folgende Reste in Frage: Sulfogruppen, Halogene, Nitrogruppen und Hydroxyle. Die Reaktivität der $\alpha$-ständigen Radikale gegenüber Aminen nimmt etwa in folgender Reihenfolge ab: Halogen, Nitrogruppe, Hydroxyl, Sulfogruppe. Sind einige oder alle Substituenten in $\beta$-Stellung, so lassen sich nicht ohne weiteres Regeln ausfindig machen, nach denen sich ein Austausch vollzieht.

In einigen Fällen ist übrigens ein Angriff der Ringcarbonyle beim Erhitzen mit aromatischen Aminen beobachtet worden, und diese Nebenreaktion findet wahrscheinlich häufiger statt, als dies ausdrücklich festgestellt worden ist[1]).

*Ersatz von Sulfogruppen.* Er spielt eine geringe Rolle, weil sowohl Nitro- als Hydroxylgruppen und natürlich auch Halogene wenigstens die $\beta$-ständigen Sulfogruppen in ihrer Reaktivität gegenüber aromatischen Aminen übertreffen, und Sulfogruppen meist erhalten bleiben, während die anderen Radikale ausgetauscht werden[2]). Bei der Purpurin-sulfosäure (durch Hydroxylierung aus Anthrachinon-2-sulfosäure) z. B. ist gar keine besondere Vorsicht bei der Kondensation mit Aminen nötig, um die Sulfogruppe zu erhalten, denn auch bei 190° Reaktionstemperatur entstehen wasserlösliche Farbstoffe[3]). Immerhin tauscht Anthrachinon-2-sulfosäure beim Erhitzen

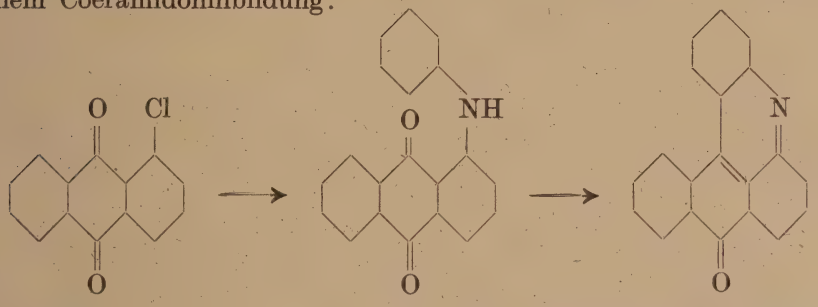
[1]) Bayer, D.R.P. 136872 (1901); 147277 (1902); 148079 (1902); Frdl. 7, 162—164.

[2]) Z. B.: Bayer, D.R.P. 166433 (1904); Frdl. 8, 327. — Höchst, D.R.P. 183395 (1903); Frdl. 8, 312.

[3]) Bad., D.R.P. 154337 (1903); Frdl. 7, 217. — Vgl. Bayer, D.R.P. 137078 (1901); Frdl. 7, 196.

mit aromatischen Aminen ihre Sulfogruppe aus[1]), leichter aber können α-ständige Sulfogruppen durch aliphatische und aromatische Aminreste ersetzt werden[2]). Auch partieller Austausch bei Anwesenheit mehrerer Sulfogruppen ist beschrieben worden[3]).

*Ersatz von Halogenatomen.* Diese Reaktion ist von allergrößter Bedeutung in der Anthrachinonchemie, weil halogenierte Anthrachinone und Derivate in großer Zahl leicht zugänglich sind und sich sehr leicht mit aliphatischen und aromatischen Aminen kondensieren lassen[4]). Man setzt für gewöhnlich als Katalysator für die Chlorwasserstoff-Abspaltung ein wenig Kupferpulver (Naturkupfer C), auch Kupferchloride oder -acetat hinzu, außerdem einen Stoff, der den abgespaltenen Chlorwasserstoff zu binden vermag, also etwa Alkalicarbonate oder -acetate[5]). Ohne Zusatz basischer Stoffe kann der freiwerdende Chlorwasserstoff nämlich leicht Nebenreaktionen verursachen, vor allem Coeramidoninbildung:




Bisweilen erhitzt man die Komponenten ohne Verdünnungsmittel, in anderen Fällen wieder dienen hochsiedende Stoffe wie Amylalkohol, geschmolzenes Naphthalin und ganz besonders Nitrobenzol als Lösungsmittel. Als Kondensationsmittel ist auch Borsäure[6]) zur Verwendung gekommen.

[1]) Bad., D.R.P. 288464 (1914); Frdl. **12**, 413.

[2]) Bayer, D.R.P. 142154 (1902); Frdl. **7**, 209; 175024 (1902); Frdl. **8**, 283; 181722 (1903); Frdl. **8**, 284; 256515 (1913); Frdl. **11**, 551.

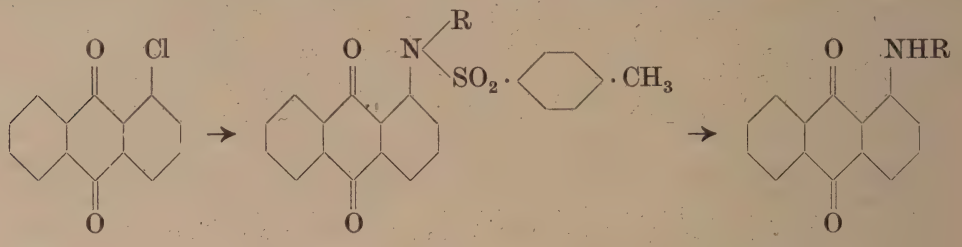
[3]) Bayer, D.R.P. 181722 (1903); Frdl. **8**, 284.

[4]) Bayer, D.R.P. 107730 (1898); Frdl. **5**, 303; 114199 (1899); Frdl. **6**, 366; 125698 (1900); Frdl. **6**, 359; 126392 (1899); Frdl. **6**, 360; 126803 (1900); Frdl. **6**, 362; 127458 (1900); Frdl. **6**, 363; 127459 (1900); Frdl. **6**, 364; 127532 (1900); Frdl. **6**, 368; 131724 (1900); Frdl. **6**, 364; 136777 (1900); Frdl. **6**, 374; 139581 (1900); Frdl. **7**, 207; 144634 (1901); Frdl. **7**, 201; 151512 (1903); Frdl. **7**, 211; 159129 (1901); Frdl. **8**, 323; 236407 (1910); Frdl. **10**, 632. — Höchst, D.R.P. 99078 (1897); Frdl. **5**, 305; 144111 (1901); Frdl. **7**, 223; 149780 (1903); Frdl. **7**, 223; 158257 (1904); Frdl. **8**, 314; 185546 (1906); Frdl. **9**, 711; 205214 (1908); Frdl. **9**, 728; 268454 (1912); Frdl. **11**, 691; 270790 (1912); Frdl. **11**, 575; 272614 (1912); Frdl. **11**, 690; 282672 (1913); Frdl. **12**, 451; 286092 (1913); Frdl. **12**, 452. — Bad., D.R.P. 131405 (1901); Frdl. **6**, 405; 151018 (1902); Frdl. **7**, 216; 151384 (1900); Frdl. **7**, 221; 206645 (1907); Frdl. **9**, 720; 247411 (1911); Frdl. **10**, 602; 256344 (1912); Frdl. **11**, 597. — Ullmann, D.R.P. 227324 (1909); Frdl. **10**, 587. — Agfa, D.R.P. 243489 (1909); Frdl. **10**, 631. — I. G., D.R.P. 435478 (1924). — Laubé, B. **40**, 3564 (1907). — Laubé und König, B. **41**, 3874 (1908). — Ullmann und Fodor, A. **380**, 317, 327, 339 (1911). — Ullmann und Ochsner, A. **381**, 4 (1911). — Ullmann und Billig, A. **381**, 17 (1911). — Frey, B. **45**, 1360 (1912). — Ullmann und Dasgupta, B. **47**, 562 (1914). — Schaarschmidt, A. **405**, 115 (1915). — Ullmann und Bincer, B. **49**, 743 (1916). — Ullmann und Eiser, B. **49**, 2157 (1916). — Ullmann und Schmidt, B. **52**, 2109 (1919). — Ullmann und Conzetti, B. **53**, 835 (1920).

[5]) Bad., D.R.P. 131528 (1901); Frdl. **6**, 404.

[6]) Harrop, Norris und Weizmann, Soc. **95**, 1315 (1909).

Eine sehr schöne Methode von ziemlich allgemeiner Anwendbarkeit, die Alkylamino-anthrachinone ohne Anwendung von erhöhtem Druck herzustellen gestattet, haben Ullmann und Fodor[1]) angegeben. Man kondensiert dabei das Halogen-anthrachinon mit *p*-Toluolsulfalkylamid zum *p*-Toluolsulfalkylamido-anthrachinon, das durch konzentrierte Schwefelsäure leicht hydrolysiert wird in das Alkylamino-anthrachinon und *p*-Toluolsulfosäure:

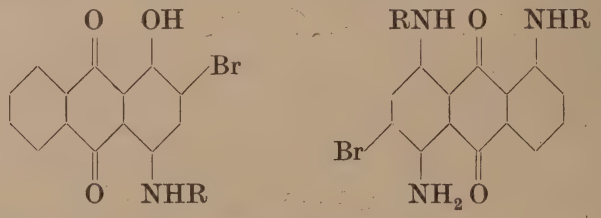


In beiden Phasen sind die Ausbeuten vorzüglich. Man kann die Methode auch zur Darstellung der Arylamino-anthrachinone, wie z. B. Anilido-anthrachinon benutzen; sie bietet aber hier keine Vorteile.

Die direkte Kondensation von Halogen-anthrachinonen mit primären aliphatischen Aminen wie Methylamin, Äthylamin und Benzylamin bietet keinerlei Schwierigkeiten. Sekundäre aliphatische Amine wie Dimethylamin, Diäthylamin und Piperidin können gleichfalls gut kondensiert werden. Auch mit primären aromatischen Aminen sind Chlor- und Brom-anthrachinone meist gut kondensierbar, und auch Amino-anthrachinone reagieren oft genau so leicht wie etwa Anilin. Die Kondensation von Halogen- mit Amino-anthrachinonen wird übrigens an anderer Stelle ihre Besprechung finden (vgl. S. 463).

Bei sekundären rein aromatischen Aminen steigt die Schwierigkeit der Kondensation in dem Maße, daß hier Chlor- und Brom-anthrachinone nicht mehr reagieren, während 1-Jod-anthrachinon mit Diphenylamin oder mit Carbazol noch ganz gut kondensierbar ist[2]). Es hat wenig Zweck, Chlor- oder Brom-anthrachinone zu den Desoxyverbindungen zu reduzieren, um die größere Reaktivität der Substituenten in diesen Verbindungen auszunutzen, weil bei der Reduktion Chloratome abgespalten werden. Desoxy-1-chlor-2-oxy-anthrachinon gab auf diese Weise denn auch nur höchstens 10 % der theoretisch möglichen Menge an Kondensationsprodukt mit Diphenylamin[3]).

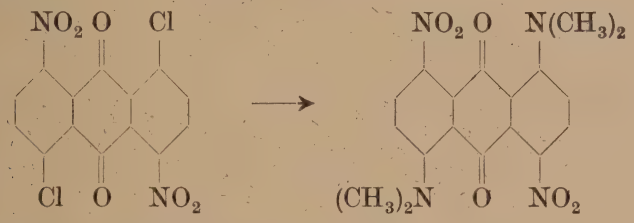
$\alpha$-Ständige Halogenatome sind natürlich beweglicher als $\beta$-ständige, und in $\alpha,\beta$-Polyhalogen-anthrachinonen wird bei Anwendung berechneter Mengen des Amins leicht nur das $\alpha$-ständige Halogen ausgetauscht[4]). So werden z. B. aus 2,4-Dibrom-1-oxy-anthrachinon und aus 1-Nitro-5-amino-6,8-dibrom-anthrachinon folgende Verbindungen erhalten:



[1]) Ullmann und Fodor, A. **380**, 317 (1911).
[2]) Laubé, B. **40**, 3564 (1907). [3]) Laubé, B. **40**, 3564 (1907).
[4]) Bayer, D.R.P. 127532 (1900); Frdl. **6**, 368; 151512 (1903); Frdl. **7**, 211.

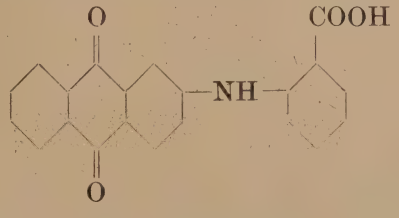
Der Einfluß anderer Substituenten auf die Beweglichkeit der Halogenatome kann recht groß sein; so vermag eine benachbarte $\alpha$-ständige Cyangruppe auch die sonst trägeren $\beta$-ständigen Bromatome äußerst reaktiv gegen Amine zu machen[1]).

Halogenatome übertreffen beim Austausch gegen Aminreste die Hydroxylgruppen an Reaktivität, so daß bei Halogen-oxy-anthrachinonen zunächst nur mit dem Austausch der Halogenatome zu rechnen ist[2]). Selbst 2-Bromchinizarin tauscht mit Anilin zunächst nur das Brom aus[3]). Halogene werden ferner auch eher aus Sulfogruppen ersetzt, wenigstens bei nicht zu hoher Reaktionstemperatur; in Halogensulfosäuren bleiben also die Sulfogruppen bei der Kondensation mit Aminen ganz oder teilweise erhalten[4]). Selbst Nitrogruppen können unangegriffen bleiben, wenn Chlor ausgetauscht wird, so gibt z. B. 1,5-Dichlor-4,8-dinitro-anthrachinon mit Dimethylamin zunächst 1,5-Tetramethyldiamino-4,8-dinitro-anthrachinon[5]):




Sind aber ein $\beta$-ständiges Halogen und eine $\alpha$-ständige Nitrogruppe zu gleicher Zeit vorhanden, so wird letztere vom Amin bevorzugt[6]).

Es wurde schon erwähnt, daß von den zwei Methoden zur Darstellung eines Arylamino-anthrachinons, nämlich 1. der Einwirkung eines aromatischen Amins auf das Halogen-anthrachinon und 2. der Einwirkung des Halogenkohlenwasserstoffes auf das Amino-anthrachinon (Arylierung des Aminoanthrachinons) wohl stets die erste Methode vorzuziehen ist, weil sie bessere Ausbeute liefert. So entsteht die Verbindung:



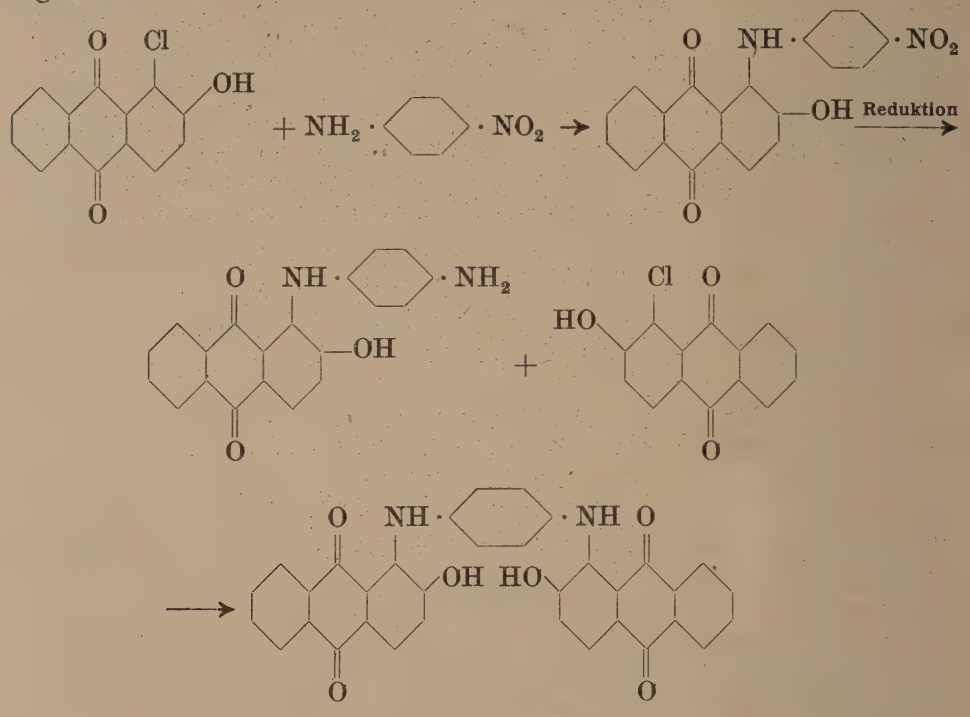

aus 2-Brom-anthrachinon und Anthranilsäure in 98 %, aus 2-Amino-anthrachinon und *o*-Brom-benzoesäure aber nur in 40 % Ausbeute[7]). Will man Bisanthrachinonyl-arylendiamine:

$$A \cdot NH \cdot Ar \cdot NH \cdot A,$$

---

[1]) Schaarschmidt, A. **405**, 115 (1914).
[2]) Z. B.: Bad., D.R.P. 151018 (1902); Frdl. **7**, 216.
[3]) Bayer, D.R.P. 114199 (1899); Frdl. **6**, 366.
[4]) Z. B.: Höchst, D.R.P. 183395 (1903); Frdl. **8**, 312. — Agfa, D.R.P. 280646 (1913); 288665 (1914); 288877 (1914); Frdl. **12**, 453—455.
[5]) Bayer, D.R.P. 136777 (1900); Frdl. **6**, 374.
[6]) Bayer, D.R.P. 127439 (1900); Frdl. **6**, 369.
[7]) Ullmann und Fodor, A. **380**, 339 (1911).

die ja auch durch direkte Arylierung zugänglich sind, aus Halogen-anthrachinonen darstellen, so empfiehlt es sich, die Kondensation in zwei Stufen vorzunehmen, weil dabei stets die besten Resultate erzielt werden. Laubé[1]) hat z. B. Bis-N-(2-oxy-anthrachinonyl)-*p*-phenylendiamin auf folgende Weise dargestellt:




*Ersatz von Nitrogruppen.* Die Einwirkung von Ammoniak auf Nitro-anthrachinone gibt, wie erwähnt, nur schlechte Ergebnisse und besitzt keinerlei Bedeutung, um so wichtiger ist jedoch die Einwirkung von primären und sekundären aliphatischen, sowie primären aromatischen Aminen[2]). Sekundäre aromatische Amine reagieren nicht mit Nitro-anthrachinonen unter

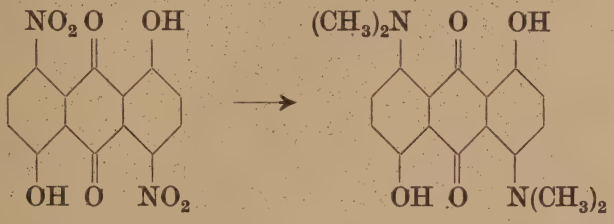
---

[1]) Laubé und König, B. 41, 3874 (1908).

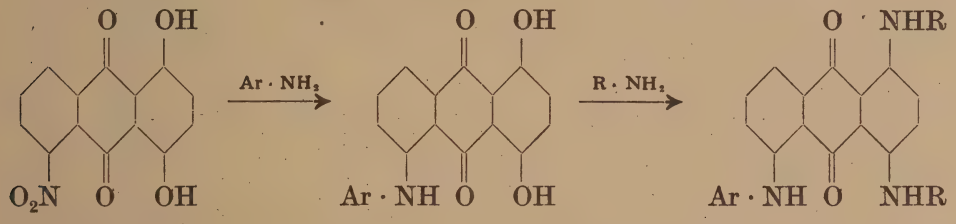
[2]) Bad., D.R.P. 106227 (1898); Frdl. 5, 307; 113011 (1899); Frdl. 6, 309; 137566 (1900); Frdl. 6, 402. — Bayer, D.R.P. 125578 (1900); Frdl. 6, 372; 126542 (1900); Frdl. 6, 300; 126803 (1900); Frdl. 6, 362; 127458 (1900); Frdl. 6, 363; 127459 (1900); Frdl. 6, 364; 127438 (1899); Frdl. 6, 371; 131873 (1900); Frdl. 6, 406; 136777 (1900); Frdl. 6, 374; 139581 (1900); Frdl. 7, 207; 144634 (1901); Frdl. 7, 201; 148767 (1903); Frdl. 7, 210; 151512 (1903); Frdl. 7, 211; 165139 (1901); Frdl. 8, 325. — Höchst, D.R.P. 108420 (1898); Frdl. 5, 30ß; 282672 (1913); Frdl. 12, 451; 286092 (1913); Frdl. 12, 452. — Wed., D.R.P. 235776 (1909); Frdl. 10, 613; 244372 (1910); Frdl. 10, 614; 245014 (1911); Frdl. 10, 616; 247245 (1911); Frdl. 10, 618. — R. E. Schmidt, B. 37, 69 (1904). — Die beim Ersatz einer Nitrogruppe durch einen Arylaminrest auftretende salpetrige Säure wirkt auf das vorhandene Amin unter Spaltung der gebildeten Diazoverbindung und Freiwerden von elementarem Stickstoff. Man ist so imstande, das Fortschreiten der Reaktion durch die Menge und die Intensität der Bildung von Stickstoff zu verfolgen. Der Ersatz einer Nitrogruppe durch einen Arylaminrest ist somit stets mit entsprechenden, unproduktiven Arylaminverlusten verknüpft. (Privatmitteilung von M. Iljinsky.)

Bildung von Aminen und tertiäre aromatische Amine vermögen Nitrogruppen zur Aminogruppe zu reduzieren[1]).

Es scheinen nur $\alpha$-ständige Nitrogruppen gegen Arylaminreste austauschbar zu sein. So reagiert nach Kaufler[2]) 2-Nitro-anthrachinon unter den Bedingungen, unter denen 1-Nitro-anthrachinon Arylaminoanthrachinone gibt, weder mit Anilin noch mit *p*-Toluidin. Den Halogenatomen stehen Nitrogruppen im allgemeinen etwas an Reaktivität nach, sie übertreffen aber andererseits darin die Hydroxylgruppen. So gibt z. B. 4,8-Dinitro-anthrarufin mit Dimethylamin[3]):




und auch im 5-Nitro-chinizarin[4]) ersetzt Anilin zunächst nur die Nitrogruppe:




Auch stufenweiser Austausch bei Dinitroderivaten ist leicht zu bewerkstelligen[5]).

*Ersatz von Hydroxylgruppen.* Diese Reaktion besitzt unter den Austauschreaktionen der hier zu besprechenden Art besonders große Bedeutung, obwohl sie nicht mit der größten Leichtigkeit verläuft[6]). Es wurden schon Beispiele dafür gegeben, daß Halogene (selbst $\beta$-ständige) oder Nitrogruppen ausgetauscht werden, während Hydroxyle im gleichen Molekül unangegriffen

---

[1]) Bayer, D.R.P. 147851 (1903); Frdl. 7, 177.
[2]) Kaufler, B. 37, 65 (1904).
[3]) Bayer, D.R.P. 136777 (1900); Frdl. 6, 374.
[4]) Bayer, D.R.P. 116867 (1900); Frdl. 6, 367.
[5]) Bayer, D.R.P. 126542 (1900); Frdl. 6, 300.
[6]) Bayer, D.R.P. 86150 (1894); Frdl. 4, 308; 86539 (1895); Frdl. 4, 312; 89090 (1895); Frdl. 4, 314; 91149 (1895); Frdl. 4, 315; 91150 (1896); Frdl. 4, 316; 91152 (1896); Frdl. 4, 318; 92591 (1896); Frdl. 4, 319; 93223 (1896); Frdl. 4, 320; 94396 (1896); Frdl. 4, 322; 95271 (1896); Frdl. 5, 293; 95494 (1896); Frdl. 5, 294; 95625 (1897); Frdl. 5, 294; 101805 (1897); Frdl. 5, 295; 101806 (1898); Frdl. 5, 296; 101919 (1898); Frdl. 5, 297; 105634 (1898); Frdl. 5, 298; 125666 (1900); Frdl. 6, 370; 136777 (1900); Frdl. 6, 374; 137078 (1901); Frdl. 7, 196; 144634 (1901); Frdl. 7, 201; 145239 (1902); Frdl. 7, 197; 151511 (1902); Frdl. 7, 198; 165140 (1904); Frdl. 8, 328; 165728 (1904); Frdl. 8, 289; 166433 (1904); Frdl. 8, 327; 205881 (1908); Frdl. 9, 716. — Bad., D.R.P. 90720 (1892); Frdl. 4, 282; 148306 (1902); Frdl. 7, 215; 154337 (1903); Frdl. 7, 217; 155572 (1903); Frdl. 7, 220. — Höchst, D.R.P. 181879 (1903); Frdl. 8, 318; 201905 (1907); Frdl. 9, 722; 205096 (1907); Frdl. 9, 727; 205551 (1908); Frdl. 9, 728.

bleiben[1]). Andererseits bleiben in Oxy-anthrachinon-sulfosäuren auch unter schärferen Bedingungen zunächst die Sulfogruppen erhalten[2]).

Die Reaktion ist nicht an die Gegenwart bestimmter Katalysatoren gebunden, doch hat sich herausgestellt, daß sie oft sehr erleichtert wird, wenn Mineralsäuren wie vor allem Borsäure, dann aber auch Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure zugegen sind[3]). Hierbei bilden sich zunächst Borsäureester, und diese reagieren — eine ganz allgemeine Erscheinung — bedeutend leichter mit den Aminen als die freien Oxy-anthrachione. Ganz besonders beim Ersatz von Hydroxylgruppen durch Aminreste hat man ferner auch von dem Umstand Gebrauch gemacht, daß in den Leukoverbindungen die Substituenten beweglicher sind als in den Anthrachinonen selbst. Bei Leuko-oxy-anthrachinonen (Oxy-anthrahydrochinonen) geht der Umsatz mit Aminen (und Ammoniak) oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, wohl immer aber schon unterhalb 100° vor sich[4]). Sehr vorteilhaft ist deshalb oft der Zusatz von Stannochlorid oder Stannoacetat (Stannochlorid + Natriumacetat) als Kondensationsmittel[5]). Die Leuko-arylamino-anthrachinone können direkt verwandt oder zu Arylamino-anthrachinonen oxydiert werden[6]). Auch hier sind aber die oben genannten Kondensationsmittel, auch Arsensäure, am Platze[7]).

Die Äther[8]) der Oxy-anthrachinone sind gleichfalls zum Teil etwas leichter mit Aminen in Reaktion zu bringen.

*Ersatz von Aminogruppen.* Diese Reaktion bietet bei Anthrachinonen so große Schwierigkeiten[9]), daß man die erhöhte Reaktivität der Leukoverbindungen[10]) zu Hilfe nehmen muß, weshalb auch bei derartigen Reaktionen bisweilen Reduktionsmittel[11]) zugesetzt werden.

Nicht um den Austausch von Aminogruppen gegen Arylreste, sondern um die Einführung dieser Reste in Amino-anthrachinone handelt es sich, wenn diese Verbindungen mit primären aromatischen Aminen und Metallamiden erhitzt werden, wozu schon Temperaturen von ca. 60° genügen[12]). Vielleicht findet dabei eine Anlagerung des Amins an das Natriumsalz eines Imins statt:

---

[1]) Bayer, D.R.P. 114199 (1899); Frdl. 6, 366; 116867 (1900); Frdl. 6, 367. — Höchst, D.R.P. 150322 (1903); Frdl. 7, 175. — Bad., D.R.P. 151018 (1902); Frdl. 7, 216. — Ullmann und Schmidt, B. 52, 2109 (1919).

[2]) Bayer, D.R.P. 137078 (1901); Frdl. 7, 196. — Bad., D.R.P. 154337 (1903); Frdl. 7, 217.

[3]) Bayer, D.R.P. 86150 (1894); Frdl. 4, 308.

[4]) Bayer, D.R.P. 91149 (1895); 91150 (1896); 91152 (1896); 92591 (1896); 93223 (1896); 94396 (1896); Frdl. 4, 315—322; 108578 (1899); Frdl. 5, 252.

[5]) Bayer, D.R.P. 101919 (1898); Frdl. 5, 297. — Höchst, D.R.P. 201905 (1907); Frdl. 9, 722.

[6]) Bayer, D.R.P. 91150 (1896); Frdl. 4, 316; 93310 (1896); Frdl. 4, 327; 95547 (1896); Frdl. 5, 292; 98011 (1896); Frdl. 5, 292; 110880 (1900); Frdl. 6, 254.

[7]) I. G., D.R.P. 445846 (1925).

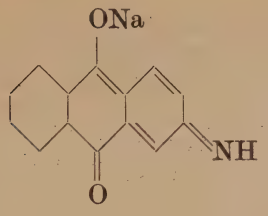
[8]) Bayer, D.R.P. 165728 (1903); Frdl. 8, 289; 205881 (1903); Frdl. 9, 716. — Höchst, D.R.P. 201905 (1907); Frdl. 9, 722.

[9]) Höchst, D.R.P. 172464 (1903); Frdl. 8, 316.

[10]) Bayer, D.R.P. 94396 (1896); Frdl. 4, 322. — Höchst, D.R.P. 205551 (1908); Frdl. 9, 728.

[11]) Bayer, D.R.P. 101919 (1898); Frdl. 5, 297; 105634 (1898); Frdl. 5, 298. — Höchst, D.R.P. 172464 (1903); Frdl. 8, 316; 191731 (1903); Frdl. 9, 721.

[12]) Bad., D.R.P. 360530 (1919); Frdl. 14, 854.

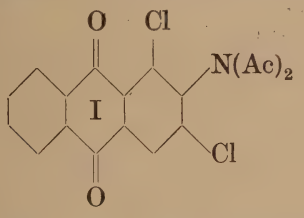


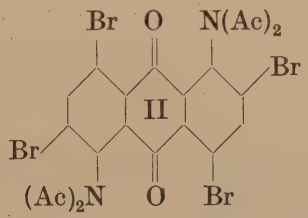

Kurz erwähnt sei wenigstens noch die in einigen wenigen Fällen durchgeführte *Kernsynthese* von Dialkylamino-anthrachinonen teils aus Benzoylbenzoesäuren, teils aus Benzyl-benzoesäuren[1]).

### *γ. N-Acylamino-anthrachinone.*

Man stellt sie entweder aus dem Amino-anthrachinon und der Säure (oder ihrem Chlorid) oder aber aus dem Halogen-anthrachinon und dem Säureamid dar. Dieser Weg ist nur selten eingeschlagen worden, so z. B. mit Benzamid[2]). Ein anderes Säureamid, Harnstoff[3]), wurde jedoch nicht mit Halogen-, sondern Amino-anthrachinonen kondensiert.

*Derivate einbasischer Fettsäuren* (Formyl- und Acetylderivate). Mit Acetanhydrid nach üblicher Methode lassen sich manche Amino-anthrachinone nur schlecht acetylieren, leicht und glatt dagegen in konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure mit Acetanhydrid oder Eisessig[4]). Nach dieser Methode lassen sich primäre und sekundäre Amino-anthrachinone, sogar die Dianthrimide (S. 463) acetylieren. Im allgemeinen, unter nicht zu kräftigen Bedingungen geben Amino-anthrachinone nur Monoacetylderivate, ist aber die Aminogruppe von einem oder zwei Halogenatomen flankiert, so entstehen mit Leichtigkeit Diacetylderivate, so z. B. beim 1,3-Dichlor (oder Dibrom-)-2-amino-anthrachinon (I)[5]) und beim 2,4,6,8-Tetrabrom-1,5-diamino-anthrachinon (II)[6]):




Aus I läßt sich durch Einwirkung von Kupfer das Halogen herausnehmen und 2-Diacetylamino-anthrachinon erhalten, das auch direkt aus 2-Amino-anthrachinon, aber nur unter sehr scharfen Bedingungen dargestellt werden kann, nämlich durch 20-stündiges Erhitzen mit Acetanhydrid auf 180°, wobei dann freilich ein Teil der Substanz verkohlt.

*Derivate zweibasischer Fettsäuren* (Derivate der Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure). Die Acylierung kann

---

[1]) Soc. St. Denis, D.R.P. 108837 (1898); Frdl. **5**, 316; 112297 (1898); 112913 (1898); 114197 (1898); 114198 (1898); Frdl. **6**, 306—308.

[2]) Bayer, D.R.P. 216772 (1908); Frdl. **9**, 747.

[3]) Höchst, D.R.P. 238551 (1909); Frdl. **10**, 671.

[4]) Bad., D.R.P. 211958 (1908); Frdl. **9**, 707.

[5]) Scholl, B. **40**, 1696) 1907). — Junghans, A. **399**, 316 (1913).

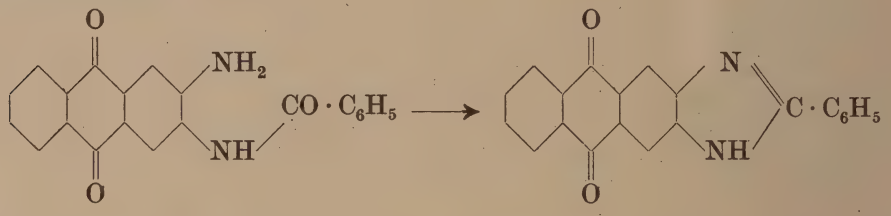
[6]) Scholl und Berblinger, B. **37**, 4180 (1904).

mit den Säuren selbst, sowie mit ihren funktionellen Derivaten, am besten natürlich den Chloriden erfolgen. Man kann einfach die beiden Komponenten für sich oder in Nitrobenzol erhitzen, in vielen Fällen empfiehlt es sich jedoch, ein Kondensationsmittel zuzusetzen, besonders Zinkchlorid, Borsäure oder, zur Erzeugung des Säurechlorids, Phosphorpentachlorid[1]). Bei der Einwirkung nur je eines Mols der beiden Komponenten entsteht ein Produkt (Aminsäure oder Aminsäurechlorid), das nach Belieben mit einem von dem ersten verschiedenen Amino-anthrachinon weiter kondensiert werden kann[2]):

$$A \cdot NH_2 + Cl \cdot CO \cdot (CH_2)_n \cdot CO \cdot Cl = A \cdot NH \cdot CO \cdot (CH_2)_n \cdot CO \cdot Cl + HCl;$$
$$A \cdot NH \cdot CO \cdot (CH_2)_n \cdot CO \cdot Cl + NH \cdot A' = A \cdot NH \cdot CO \cdot (CH_2)_n \cdot CO \cdot NH \cdot A' + HCl$$

Als Beispiel für gelegentlichen abnormen Verlauf solcher Acylierungen sei erwähnt, daß aus Amino-anthrachinonen und Oxalsäureester mit alkalischen Kondensationsmitteln Küpenfarbstoffe erhalten wurden, die weder Oxaminsäuren noch Bis-anthrachinonyl-oxamide waren[3]).

*Derivate aromatischer Säuren* (Benzoyl-, Salicyloyl-, Cinnamoyl-, Phthaloyl-, Naphthoyl- usw. -derivate) Ihre Darstellung erfolgt nach üblicher Methode durch Erhitzen des Säurechlorids mit dem Amino-anthrachinon in einem geeigneten Lösungsmittel wie Nitrobenzol, Pyridin oder Dimethylanilin[4]). Die *o*-Diamino-anthrachinone liefern jedoch in neutralem oder saurem Medium, also z. B. in Nitrobenzol keine Dibenzoylverbindungen, sondern Imidazole:




Auch der Rest der Anthrachinon-2-carbonsäure und der 1-Chlor- oder 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure ist in Amino-anthrachinone eingeführt worden[5]).

---

[1]) Bayer, D.R.P. 210019 (1908); Frdl. **9**, 750; 212436 (1908); Frdl. **9**, 751; 216980 (1908); Frdl. **9**, 753.

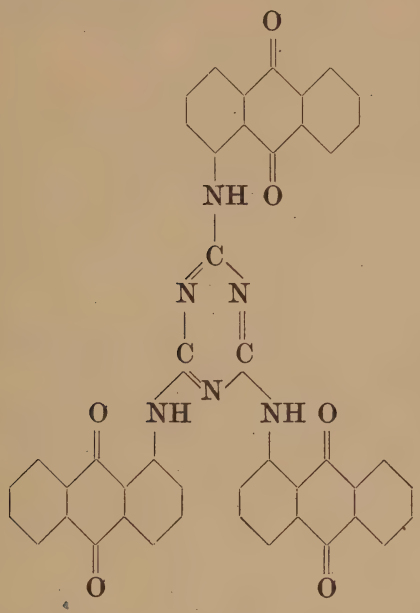
[2]) Bayer, D.R.P. 223510 (1908); Frdl. **10**, 641; 224808 (1908); Frdl. **10**, 642.

[3]) Bayer, D.R.P. 270579 (1912); Frdl. **11**, 625.

[4]) Noelting und Wortmann, B. **39**, 638 (1906). — Bayer, D.R.P. 223069 (1909); Frdl. **10**, 607; 227104 (1908); Frdl. **10**, 643; 227398 (1909); Frdl. **10**, 644; 228992 (1909); Frdl. **10**, 644. — Seer und Weitzenböck, M. **31**, 371 (1910). — Reverdin, Helv. **1**, 209 (1918). — Battegay und Claudin, Bl. [4] **29**, 1027 (1927). — Barnett, Ch. N. **125**, 143 (1922). — I. G., D.R.P. 432579 (1924); 436536 (1925); 440891 (1925). — Beisler und Bray, Am. Soc. **47**, 2371 (1925). — 1,5- bzw. 1,8-Diaminoanthrachinon lassen sich vorzüglich durch siedende Benzoesäure auf Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure benzoylieren. Für Amino-oxy- bzw. Amino-methoxy-anthrachinone ist diese Methode wegen der erforderlichen hohen Temperatur weniger geeignet. Im Falle von z. B. 1-Oxy-4-amino- bzw. 1-Methoxy-4-amino-anthrachinon erzielt man die besten Resultate unter Anwendung berechneter Mengen Benzoylchlorid und einem verhältnismäßig niedrig siedenden Lösungsmittel, wie Toluol oder Xylol. (Privatmitteilung von M. Iljinsky.)

[5]) Seer und Weitzenböck, M. **31**, 371 (1910). — Bad., D.R.P. 403395 (1922); Frdl. **14**, 870. — Rollett, M. **46**, 131 (1925).

In neuerer Zeit hat man auch Cyanurchlorid in den Kreis der zur Acylierung von Amino-anthrachinonen benutzten Säurechloride gezogen[1]). Unter geeigneten Bedingungen können schließlich alle drei Chloratome durch Anthrachinonyl-aminreste ersetzt werden:



Da sich die Kondensation aber auch sehr gut stufenweise ausführen läßt, können die verschiedensten Amino-anthrachinone mit ein und demselben Molekül Cyanurchlorid vereinigt werden[2]).

Man kann auch den Rest der Cyanursäure in Amino-benzoyl-benzoesäuren einführen und dann erst den Anthrachinonring schließen[3]).

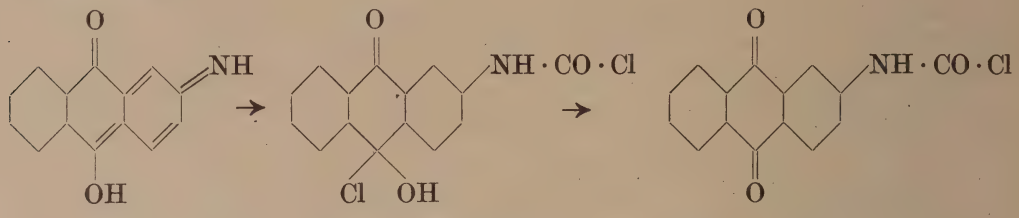
*Kohlensäurederivate* (Harnstoffe, Thioharnstoffe, Semicarbazide, Urethane, Isocyanate usw.). Die Harnstoffe können aus Amino-anthrachinonen dargestellt werden durch Erhitzen mit Phosgen[4]) in Nitrobenzollösung auf ca. 170°, auch durch Erhitzen des Amino-anthrachinons mit Chlorameisensäureestern[5]) (Chlorkohlensäureestern) und sogar durch Erhitzen mit Urethanen[6]) oder mit Harnstoff[7]) selbst. Die primären Einwirkungsprodukte von Phosgen oder von Chlorameisensäureester auf das Amino-anthrachinon sind das Harnstoffchlorid[8]) bzw. das Urethan[9]).

Die Bildung des Harnstoffchlorids muß, wenn salzsäurebindende Mittel nicht zugegen sind, zunächst so verlaufen, daß nur die Hälfte des Amino-anthrachinons in das Harnstoffchlorid übergeführt wird, während die andere Hälfte den entstehenden Chlorwasserstoff aufnimmt. Bei längerer Einwir-

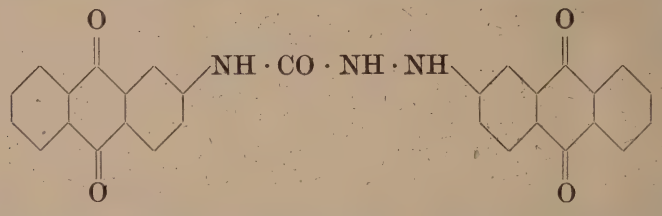
---

[1]) Ciba, D.R.P. 390201 (1922); Frdl. 14, 878; 399485 (1923); Frdl. 14, 880; 444984 (1925). [2]) Ciba, D.R.P. 419727 (1924). [3]) Ciba, D.R.P. 424882 (1922).
[4]) Höchst, D.R.P. 232739 (1909); Frdl. 10, 659.
[5]) Höchst, D.R.P. 242292 (1909); Frdl. 10, 674.
[6]) Höchst, D.R.P. 238552 (1909); Frdl. 10, 671.
[7]) Höchst, D.R.P. 238551 (1909); Frdl. 10, 671; 238553 (1909); Frdl. 10, 672.
[8]) Höchst, D.R.P. 241822 (1909); Frdl. 10, 657.
[9]) Bayer, D.R.P. 167410 (1904); Frdl. 8, 297.

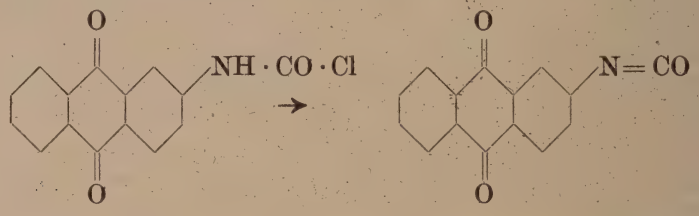
kung von Phosgen kann jedoch auch diese zweite Hälfte in das Harnstoffchlorid verwandelt werden. Da aber das primäre Einwirkungsprodukt von Phosgen auf 2-Amino-anthrachinon auch bei bloßem Stehen schließlich reines Harnstoffchlorid gibt, ist folgende Deutung der Reaktion gegeben worden[1]), die von der Annahme ausgeht, daß das Amino-anthrachinon als isomeres Imin reagiert:




Die Anthrachinonyl-harnstoffchloride und -urethane gehen beim Erhitzen mit Amino-anthrachinonen in die ja auch direkt darstellbaren Harnstoffe des Anthrachinons über[2]), und ganz analog werden mit Hydrazino-anthrachinonen Dianthrachinonyl-semicarbazide erhalten[3]), z. B.:




Beim Erhitzen für sich in Nitrobenzol liefert 2-Anthrachinonyl-harnstoffchlorid das 2-Anthrachinonyl-isocyanat[4]).




Man kann mit Hilfe der Anthrachinonyl-harnstoffchloride, -urethane und -isocyanate natürlich auch gemischteHarnstoffe jeder Art herstellen, indem man die genannten Verbindungen mit Ammoniak, aliphatischen oder aromatischen Aminen (auch natürlich Amino-anthrachinonen) in Nitrobenzol unter Zusatz von Natriumacetat kondensiert[5]); auch Diamine[6]) und heteronukleäre Diamino-anthrachinone[7]) hat man zu dieser Kondensation benutzt.

---

[1]) Höchst, D.R.P. 236982 (1909); Frdl. **10**, 667.
[2]) Höchst, D.R.P. 236375 (1909); Frdl. **10**. 662.
[3]) Battegay und Dassigny, Bl. [4] **35**, 211 (1924).
[4]) Höchst, D.R.P. 224490 (1909); Frdl. **10**, 658.
[5]) Höchst, D.R.P. 231853 (1909); Frdl. **10**, 661; 236978 (1909); Frdl. **10**, 664; 236980 (1909); Frdl. **10**, 666; 236984 (1909); Frdl. **10**, 674.
[6]) Höchst, D.R.P. 236983 (1909); Frdl. **10**, 669.
[7]) Höchst, D.R.P. 238550 (1909); Frdl. **10**, 670.

Umgekehrt können auch aromatische Harnstoffchloride, -urethane oder -isocyanat mit Amino-anthrachinonen kombiniert werden[1]). Durch Kondensation der Anthrachinonyl-harnstoffchloride mit Phenolen können aromatische Urethane des Anthrachinons erhalten werden, welche den Charakter von Küpenfarbstoffen besitzen[2]).

Merkwürdigerweise können Anthrachinonylharnstoffe auch kernsynthetisch dargestellt werden, wobei also die Harnstoffgruppierung vor dem Ringschluß aus der Amino-benzoyl-benzoesäure und Phosgen erzeugt wird. Während nun sonstige Acylamino-benzoyl-benzoesäuren beim Ringschluß Verseifung der Acylaminogruppe erleiden, können diese Harnstoffe so leicht zu den Anthrachinonen kondensiert werden, daß die Verseifung vermieden wird. Es entsteht dabei aus der 3-Amino-benzoyl-benzoesäure hauptsächlich 2-Anthrachinonyl-harnstoff und nur wenig vom $\alpha$-Isomeren[3]).

Thioharnstoffe können wohl analog den Harnstoffen durch Erhitzen mit (überschüssigem) Thiophosgen aus $\beta$-Amino-anthrachinonen dargestellt werden[4]), doch sind die Angaben hierüber in den Patentschriften nicht ohne Widersprüche. So behauptet die B.A.S.F., daß das Produkt aus 2-Amino-anthrachinon und Thiophosgen sicher kein Thioharnstoff und auch nicht einheitlich ist, aber in Küpenfarbstoffe übergeführt werden kann[5]). Es ist anzunehmen, daß hier zunächst nur zum Teil das Thioharnstoffchlorid entstanden ist. Ob die Produkte, die sich durch Kondensation von $\alpha$-Amino-anthrachinonen und Thiophosgen bilden, Thioharnstoffe vorstellen oder enthalten, wird nicht angegeben[6]), auch bleibt noch zweifelhaft, ob die Verbindung aus Amino-anthrachinon und Perchlor-methylmercaptan ein Thioharnstoff ist[7]).

Weiterhin können Thioharnstoffe aus Amino-anthrachinonen und Senfölen[8]), Xanthogenaten[9]) und aus Schwefelkohlenstoff[10]) in Pyridinlösung erhalten werden. Ein Analogon zu der letztgenannten Reaktion existiert bei der Darstellung der Harnstoffe nicht.

Gemischte Thioharnstoffe sind wiederum unter Benutzung der Zwischenprodukte darstellbar. Man hat solche Aryl-anthrachinonyl-thioharnstoffe nur durch Kondensation aromatischer Senföle mit Amino-anthrachinonen, am besten unter Zusatz von Aluminiumchlorid gewonnen[11]).

Auch Thioharnstoffe können kernsynthetisch erhalten werden, indem man zunächst die Amino-benzoyl-benzoesäuren mit Schwefelkohlenstoff in Pyridinlösung kondensiert und dann den Ringschluß mit schwachem Oleum bei 110° während weniger Minuten bewirkt[12]).

---

[1]) Höchst, D.R.P. 229111 (1909); Frdl. **10**, 660; 236979 (1909); Frdl. **10**, 665; 236981 (1909); Frdl. **10**, 667. [2]) Höchst, D.R.P. 242291 (1909); Frdl. **10**, 673.

[3]) Agfa, D.R.P. 281010 (1913); Frdl. **12**, 448.

[4]) Höchst, D.R.P. 232791 (1909); Frdl. **10**, 678. — Bayer, D.R.P. 256900 (1911); Frdl. **11**, 623. [5]) Bad., D.R.P. 246086 (1911); Frdl. **10**, 681.

[6]) Höchst, 232792 (1909); Frdl. **10**, 679.

[7]) Bad., D.R.P. 234922 (1910); **10**, 680.

[8]) Höchst, D.R.P. 254744 (1911); Frdl. **11**, 623.

[9]) Griesh.-El., D.R.P. 291984 (1914); Frdl. **13**, 403.

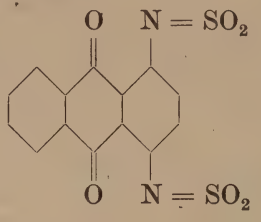
[10]) Bayer, D.R.P. 271745 (1912); Frdl. **11**, 624.

[11]) Höchst, D.R.P. 254744 (1911); Frdl. **11**, 623.

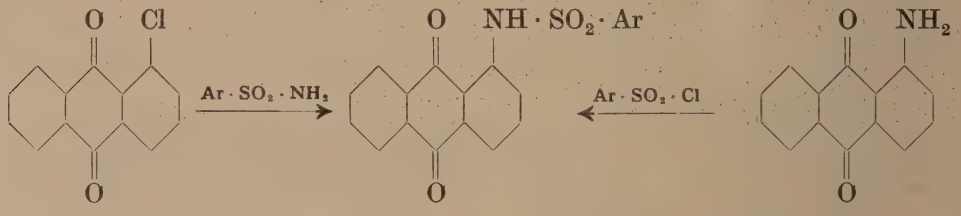
[12]) Agfa, D.R.P. 282920 (1913); Frdl. **12**, 450.

*Derivate der Mineralsäuren* (Halogenyl-, Sulfuryl-, Nitryl-, Nitrosyl-, Borylderivate). Die Bildung von Halogen-amino-anthrachinonen, welche aktives Halogen enthalten, wird mehrfach erwähnt[1]). Bei Bromderivaten scheint das Brom jedoch perbromidartig gebunden zu sein, während bei den Chlorverbindungen wohl wirkliche N-Halogenkörper (Halogenylverbindungen) vorliegen (vgl. auch S. 471).

Von Sulfurylamino-anthrachinonen wurde das 1,4-Derivat dargestellt, wenigstens scheint dieses vorzuliegen in der Verbindung, die durch Erhitzen von 1,4-Diamino-anthrachinon mit Oleum bis zur Wasserunlöslichkeit entsteht[2]):




Sulfurylchlorid wirkt zu leicht chlorierend, als daß es für die Darstellung solcher Derivate geeignet wäre. Arylsulfamino-anthrachinone werden leicht und glatt aus $\alpha$-Halogen-anthrachinonen mit $p$-Toluolsulfamid erhalten[3]), können aber auch durch Kondensation von Amino-anthrachinonen mit Sulfochloriden dargestellt werden[4]):




Sie sind sehr leicht am Stickstoff zu alkylieren, doch kann die Alkylgruppe auch gleich mit Hilfe von $p$-Toluolsulfo-alkylamid eingeführt werden. Auch ein Di-$p$-toluolsulfo-2-amino-anthrachinon ist beschrieben worden[5]).

Nitramine des Anthrachinons sind durch Oxydation der Diazoverbindungen mit Hypochloriten erhältlich. Bei den $\alpha$-Derivaten[6]) nimmt man Diazoniumsulfate, bei Verbindungen der $\beta$-Reihe[7]) jedoch Iso-diazotate, denn $\beta$-Diazoniumsulfate scheinen sich nicht auf diese Weise zu Nitraminen

---

[1]) Bayer, D.R.P. 104901 (1898); Frdl. **5**, 285; 115048 (1899); Frdl. **6**, 325. — Bad., D.R.P. 106227 (1898); Frdl. **5**, 307; 125094 (1899); Frdl. **6**, 313. — Scholl und Berblinger, B. **37**, 4180 (1904). [2]) Bayer, D.R.P. 268592 (1912); Frdl, **11**. 569.

[3]) Ullmann und Fodor, A. **380**, 317 (1911). — Ullmann und Billig, A. **381**, 17 (1911). — Ullmann und Junghans, A. **399**, 330 (1913). — Ullmann und Eiser, B. **49**, 2157, 2165 (1916). — Ullmann und Schmidt, B. **52**, 2112 (1919). — Ullmann und Conzetti, B. **53**, 834 (1920). — Ullmann, D.R.P. 224982 (1909); Frdl. **10**, 586; 227324 (1909); Frdl. **10**, 587.

[4]) Seer und Weitzenböck, M. **31**, 379 (1910). — Ullmann und Medenwald, B. **46**, 1798 (1913). — Brit. Dyest. Corp. Ltd., D.R.P. 405643 (1923); Frdl. **14**, 857.

[5]) Ullmann und Medenwald, B. **46**, 1798 (1913).

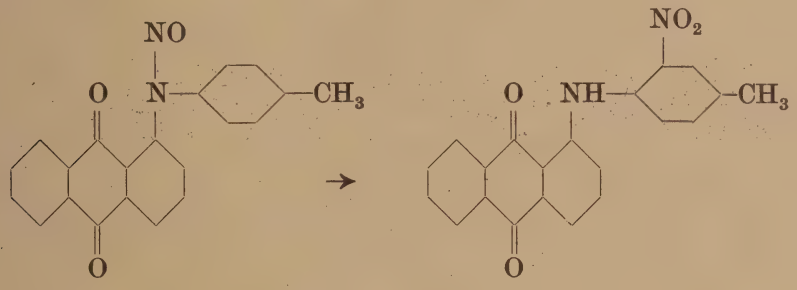
[6]) Höchst, D.R.P. 156803 (1904); Frdl. **8**, 286.

[7]) Griesh.-El., D.R.P. 259432 (1912); Frdl. **11**, 560.

bzw. deren Alkalisalzen oxydieren zu lassen[1]). Schon mit sehr schwachen Säuren wie Kohlensäure kann man aus den primär entstehenden Salzen die Nitramine selbst in Freiheit setzen.

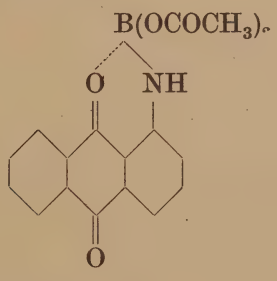
Nitramine entstehen oft auch bei der Nitrierung von Amino-anthrachinonen, aber immer erst dann, wenn alle einigermaßen leicht angreifbaren Stellen im Anthrachinonkern nitriert sind[2]).

Nitrosamine der Alkyl- oder Aryl-amino-anthrachinone sind mit nitrosierenden Mitteln leicht zu erhalten[3]). Beim Erhitzen der Aryl-nitrosamine in Verdünnungsmitteln wandert die Nitrosogruppe unter gleichzeitiger Oxydation zur Nitrogruppe in den Arylkern[4]), z. B.:




Die bei dieser Umlagerung stets rasch und glatt stattfindende Oxydation ist ziemlich auffällig.

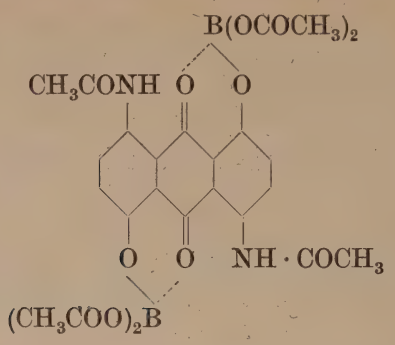
Borsäurederivate[5]). Boressigsäureanhydrid verhält sich gegen Aminogruppen im Anthrachinon ganz wie gegen Hydroxylgruppen: $\beta$-ständige werden nur acetyliert, $\alpha$-ständige geben innerkomplexe Borsäureester:




Im Gegensatz zu Oxy-anthrachinonen ist es aber hier nicht möglich, die beiden Acetylgruppen herauszunehmen, vielmehr erfolgt bei diesem Versuch auch Loslösung der Borsäure und einfache Acetylierung des Amins.

Diborsäureester liefern 1,4- und 1,5-Diamino-anthrachinon; einen recht labilen Monoborsäureester das 1,8-Diamino-anthrachinon. Im 4,8-Diamino-anthrarufin werden zunächst die Hydroxylgruppen mit Beschlag belegt, woraus sich die Unmöglichkeit ergibt, außerdem noch die Aminogruppe zu borylieren, weil nämlich keine Nebenvalenzen der Carbonyle mehr zur Verfügung stehen:

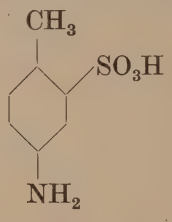
[1]) Griesh.-El., D.R.P. 262076 (1912); Frdl. 11, 549.
[2]) Scholl, B. 37, 4427 (1904). — Terres, M. 41, 603 (1920).
[3]) I. G., D.R.P. 442312 (1924). [4]) I. G., D.R.P. 443126 (1924).
[5]) Dimroth, A. 446, 101 (1926).



*δ. Die Darstellung speziell der Sulfosäuren.*

Den Sulfogruppen kommt die wichtige Rolle zu, die wasserunlöslichen Verbindungen löslich und damit als Säurefarbstoffe brauchbar zu machen. Bezüglich der Sulfierung im allgemeinen muß natürlich auf das Kapitel Sulfosäuren verwiesen werden, und es sollen hier nur noch einige ergänzende Bemerkungen über die Darstellung der Sulfosäuren ihren Platz finden, soweit durch die Amino- und Arylaminogruppen besondere Umstände bedingt werden.

Die Sulfogruppen können nicht nur durch Sulfierung eingeführt werden, sondern auch dadurch, daß man zur Kondensation mit negativ substituierten Anthrachinonen gleich Sulfosäuren aromatischer Amine, vor allem Sulfanilsäure und *p*-Toluidinsulfosäure:



verwendet[1]). Bei der Sulfierung wird im allgemeinen wegen der leichteren Sulfierbarkeit des Benzols die Sulfogruppe in den Arylrest eintreten; ist dieser ein *p*-Toluidinrest, so tritt die Sulfogruppe in *m*-Stellung zur Methylgruppe, d. h. diese Sulfosäuren sind isomer mit denen, die aus der oben genannten Toluidin-sulfosäure erhalten werden, was aber keinen großen Einfluß auf die Eigenschaften ausübt.

Borsäure scheint merkwürdigerweise imstande zu sein, die Sulfogruppe in den Anthrachinonkern zu dirigieren[2]). Im allgemeinen muß man aber von Anthrachinon-sulfosäuren ausgehen, wenn man diese Position der Sulfogruppe wünscht. Auch sonst äußert Borsäure einen dirigierenden Einfluß, so können in ihrer Gegenwart heteronukleäre Sulfosäuren entstehen, während die Sulfogruppen normalerweise in den substituierten Kern eintreten[3]).

---

[1]) Bad., D.R.P. 128753 (1900); Frdl. 6, 400; 137566 (1900); Frdl. 6, 402; 148306 (1902); Frdl. 7, 215; 151018 (1902); Frdl. 7, 216; 155572 (1903); Frdl. 7, 220. — Höchst, D.R.P. 172464 (1903); Frdl. 8, 316; 181879 (1903); Frdl. 8, 318; 191731 (1903); Frdl. 9, 721.

[2]) Bayer, D.R.P. 170113 (1904); Frdl. 8, 329.

[3]) Bayer, D.R.P. 161035 (1904); Frdl. 8, 270.

Bemerkenswert ist noch die Sulfierung des 2-Amino-anthrachinons durch trockenes Erhitzen seines sauren Sulfats [1]). Auch durch Umsatz von Halogenatomen mit Sulfiten können Sulfogruppen in Amino-anthrachinone eingeführt werden [2]), und schließlich können Amino-sulfosäuren aus Disulfosäuren erhalten werden [3]).

Es möge noch auf eine Reihe von Sulfierungen hingewiesen werden, soweit solche nicht schon in den bereits zitierten Patentschriften beschrieben sind [4]). Die Hauptmodifikationen der Sulfierung sind:

Sulfierung mit konzentrierter Schwefelsäure,
Sulfierung mit Monohydrat bei 50°,
Sulfierung mit Monohydrat bei > 50°,
Sulfierung mit 20%igem Oleum,
Sulfierung mit Oleum + Borsäure,
Sulfierung mit 60%igem Oleum (langsam zu Monohydrat zugetropft).

### ε. *Die Darstellung speziell der Amino-oxy-anthrachinone.*

In den vorhergehenden Kapiteln sind vielfach Amino-oxy-anthrachinone und Alkyl- oder Arylamino-oxy-anthrachinone behandelt worden, die bei der Besprechung kaum von den Amino-anthrachinonen zu trennen sind. Es mögen hier nur noch kurz einige Darstellungsmethoden speziell der Amino-oxy-anthrachinone zusammengestellt werden, Methoden, bei denen die Art der Einführung des Hydroxyls im Vordergrunde des Interesses steht. Die wichtigsten sind die *p*-Amino-oxy-anthrachinone, vor allem 1-Amino-4-oxy-anthrachinon und 4,8-Diamino-anthrarufin, welche beide Muttersubstanzen wichtiger Farbstoffe sind (vgl. S. 447, 454).

Die *Hydroxylierung der Amino-anthrachinone* erfolgt in der bei Oxyanthrachinonen üblichen Weise, also entweder durch hochprozentiges Oleum bei niederer Temperatur [5]) oder mit konzentrierter oder schwach rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure bei hoher Temperatur [6]), am besten aber wohl mit Braunstein, Persulfaten und ähnlichen Oxydationsmitteln in konz. schwefelsaurer Lösung [7]). Die Hydroxyle treten in *p*-Stellung zu den Aminogruppen ein.

Die *Umlagerung der Hydroxylamine* ist eine schöne und wichtige Methode zur Darstellung der Amino-oxy-anthrachinone [8]). Man reduziert zu dem Zweck

---

[1]) Griesh.-El., D.R.P. 277393 (1913); Frdl. **11**, 553.

[2]) Bayer, D.R.P. 163647 (1905); Frdl. **8**, 310; 288878 (1915); Frdl. **12**, 453.

[3]) Bayer, D.R.P. 135634 (1901); Frdl. **6**, 305; 181722 (1903); Frdl. **8**, 284.

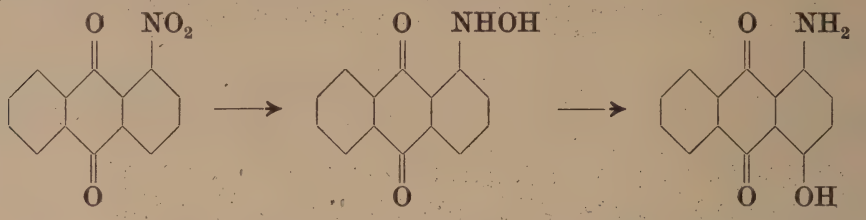
[4]) Bayer, D.R.P. 84509 (1894); Frdl. **4**, 325; 89862 (1895); Frdl. **4**, 327; 92997 (1896); Frdl. **4**, 328; 97637 (1893); Frdl. **5**, 291; 126392 (1899); Frdl. **6**, 360; 127495 (1900); Frdl. **6**, 373; 151513 (1903); Frdl. **7**, 213; 163646 (1901); Frdl. **8**, 324; 220627 (1909); Frdl. **9**, 715; 414865 (1922). — Höchst, D.R.P. 82938 (1894); Frdl. **4**, 329; 127341 (1901); Frdl. **6**, 384; 130458 (1898); Frdl. **6**, 386; 209321 (1908); Frdl. **9**, 729; 229408 (1909); Frdl. **10**, 675. — Bad., D.R.P. 108274 (1898); Frdl. **5**, 311; 113934 (1899); Frdl. **6**, 388; 116546 (1898); Frdl. **5**, 936; 121684 (1898); Frdl. **6**, 395; 121685 (1899); Frdl. **6**, 396; 132622 (1900); Frdl. **6**, 409; 132817 (1901); Frdl. **6**, 406.

[5]) Bayer, D.R.P. 154353 (1903); Frdl. **7**, 191; 155440 (1903); Frdl. **7**, 191; 213500 (1908); Frdl. **9**, 747. [6]) Bayer, D.R.P. 164727 (1903); Frdl. **8**, 269.

[7]) Bayer, D.R.P. 106034 (1898); Frdl. **5**, 255; 238488 (1910); Frdl. **10**, 646.

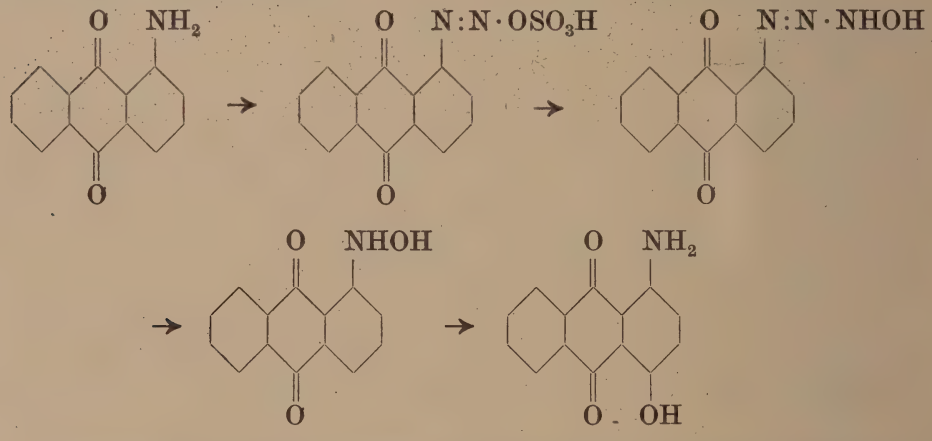
[8]) Bayer, D.R.P. 81694 (1893); Frdl. **4**, 302; 119229 (1900); Frdl. **6**, 352. — R. E. Schmidt und Gattermann, B. **29**, 2934 (1896).

α-Nitro-anthrachinone mit Stannit vorsichtig bis zum Hydroxylamino-anthrachinon und lagert dieses mit konzentrierter Schwefelsäure bei Temperaturen unterhalb 30° in das *p*-Amino-oxy-anthrachinon um:

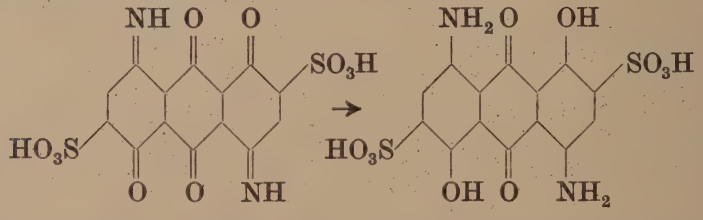



Man kann auf diese Weise z. B. vom 1,5-Dinitro-anthrachinon zum Alizarinsaphirol gelangen.

Wacker[1]) hydroxyliert α-Amino-anthrachinone in *p*-Stellung durch Diazotieren, Kuppeln mit Hydroxylamin und Behandeln der entstehenden Azo-hydroxylamide mit konzentrierter Schwefelsäure. Auch hierbei dürfte intermediär ein Hydroxylamin entstehen, das jedoch nicht faßbar ist:




*Chinonimide*, die unter gewissen Bedingungen aus α-Nitro-anthrachinonen entstehen können (vgl. S. 313), geben beim Behandeln mit verdünnten Sulfitlösungen glatt *p*-Amino-oxy-anthrachinone[2]):



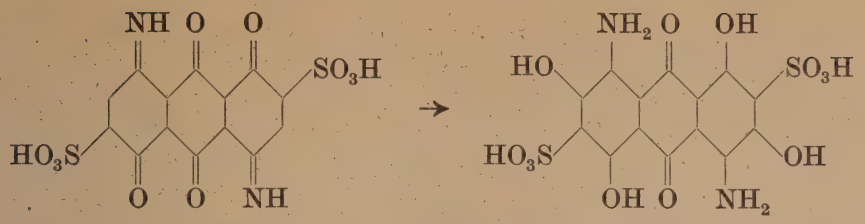

Beim Behandeln mit Borsäure und konz. Schwefelsäure gehen die Chinonimide dagegen unter Addition von Wasser in andere Amino-oxy-anthrachinone über[3]):

---

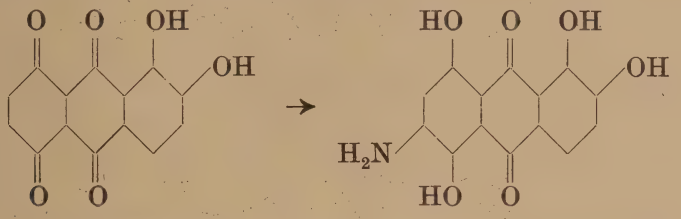
[1]) Wacker, B. **35**, 2597, 3920 (1902).

[2]) Bayer, D.R.P. 113724 (1899); Frdl. **6**, 348; 115002 (1897); Frdl. **6**, 344; 116746 (1899); Frdl. **6**, 350; vgl. auch 115858 (1899); Frdl. **6**, 350.

[3]) Bayer, D.R.P. 119756 (1899); Frdl. **6**, 345.

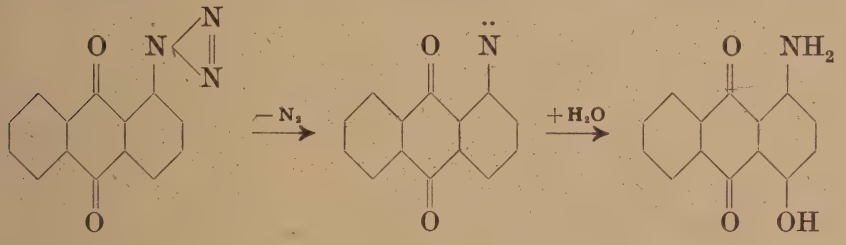


In analoger Weise entstehen durch Anlagerung von Ammoniak an *Dichinone* weitere Amino-oxy-anthrachinone[1]):



Bei der *Erdalkalischmelze* bleiben Aminogruppen unangegriffen, und es können so Amino-anthrachinon-sulfosäuren in Amino-oxy-anthrachinone übergeführt werden[2]).

Erwähnt sei in diesem Zusammenhange dann noch die Bildung von Amino-oxy-anthrachinonen durch *Zersetzung* von *Aziden* (vgl. S. 515):



**b) Eigenschaften** (allgemein).

Die Amino-anthrachinone sind meist rot gefärbte Substanzen von hohem Schmelzpunkt, die in vielen Fällen ganz unzersetzt sublimieren. Ihre Basizität ist sehr gering, und die Salze, z. B. die Hydrochloride werden demgemäß von Wasser sofort hydrolysiert, was sich schon äußerlich daran zu erkennen gibt, daß die weißen bis grauweißen Hydrochloride beim Waschen mit Wasser rot werden. Man erhält die Hydrochloride durch Kochen des Amins mit starker Salzsäure und Abkühlen der Lösung, wobei die Salze als Krystalle ausfallen[3]). Heteronukleäre Diamino-anthrachinone sind schwächer basisch als homonukleäre.

Größer ist die Basizität bei den Alkyl- und Dialkylamino-anthrachinonen; sie erreicht bei letzteren einen solchen Betrag, daß deren Salze von Wasser nicht mehr hydrolysiert werden[4]). Gleichzeitig wird durch Methylierung die Affinität zur Faser erhöht, abgesehen davon, daß der Farb-

---

[1]) Bayer, D.R.P. 62019 (1890); Frdl. **3**, 235; 68112 (1891); Frdl. **3**, 237; vgl. 83085 (1894); Frdl. **4**, 298. [2]) Höchst, D.R.P. 148875 (1903); Frdl. **7**, 190.

[3]) v. Perger, B. **12**, 1566 (1879). — Roemer, B. **15**, 1790 (1882); **16**, 366 (1883).

[4]) Bayer, D.R.P. 136777 (1900); Frdl. **6**, 374.

ton verändert wird (vgl. S. 15, 17). Nitrogruppen im Kern schwächen die Basizität der Alkylamino-anthrachinone wiederum stark ab[1]).

Die Alkylamino-anthrachinone sind so prächtig krystallisierende Substanzen, daß sie wegen dieser Eigenschaft und weil sie so leicht aus den Anthrachinon-sulfosäuren zu erhalten sind, für die Charakterisierung der Sulfosäuren empfohlen worden sind[2]). 1,5-Dibenzyldiamino-anthrachinon ist als nicht verküpbare Substanz bemerkenswert[3]).

Die *Benzoylamino-anthrachinone* bilden in konzentrierter Schwefelsäure stark gefärbte Lösungen; beim Erhitzen dieser Lösungen findet Verseifung statt. Auch beim Verküpen mit zu alkalischem Hydrosulfit und bei zu hoher Temperatur werden sie verseift. *Di-β-naphthoylamino-anthrachinone* sind jedoch so widerstandsfähig, daß sie aus heißer Küpe gefärbt werden können[4]), ebenso sind diejenigen Acylamino-anthrachinone ausgesprochene Warmfärber, welche zunächst einmal einfache Aroylaminogruppen in α-Stellung enthalten, ferner aber α-ständige Aminogruppen, die durch aliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren acyliert sind[5]). Manche Benzoylamino-anthrachinone lassen sich überhaupt nicht verküpen, wie z. B. 2,3-Dibenzoylamino-anthrachinon, andere, wie das 2,6-Derivat, die sich verküpen lassen, färben praktisch gar nicht[6]).

Die drei möglichen einfachen *Anthrachinonyl-harnstoffe* (1,1′-, 2,2′- und 1,2′-Derivat) sind prachtvoll krystallisierende Substanzen. Der 1,1′-Harnstoff ist durch Reduktion außerordentlich leicht zu spalten und daher praktisch wertlos. Diese Empfindlichkeit verschwindet, wenn in *p*-Stellung zum Harnstoffrest eine Amino-, Acetylamino-, Hydroxyl- oder Methoxylgruppe eingeführt wird[7]). Bei den *Urethanen* findet sich derselbe Unterschied zwischen α- und β-Derivaten: während α-Anthrachinonyl-urethan bei alkalischer Reduktion sofort gespalten wird, ist das β-Derivat vollkommen beständig[8]). Die beiden *Dianthrachinonyl-semicarbazide*, die sich vom 2-Amino-anthrachinon ableiten, werden in der alkalischen Küpe oberhalb 40° zersetzt[9]).

Das *Isocyanat* liefert äußerst leicht, schon beim Übergießen mit verdünnter Schwefelsäure unter Kohlendioxyd-Entwicklung 2-Amino-anthrachinon zurück[10]).

Die *Harnstoffchloride* sind reaktive Verbindungen, die zu vielen Kondensationen benutzt werden können. Zum größten Teil sind diese Reaktionen schon erwähnt worden. Zu Verbindungen unbekannter Konstitution von Küpenfarbstoffcharakter führt die Kondensation mit tertiären aromatischen Aminen wie Dimethylanilin oder Pyridin[11]), doch ist zu berücksichtigen, daß hier vielleicht kein wahres Anthrachinonyl-harnstoffchlorid zur Kondensation kommt (vgl. S. 432 über das Primärprodukt der Einwirkung von Phosgen auf Amino-anthrachinon). Einen lachsroten, echten Küpenfarbstoff gibt 2,2′-

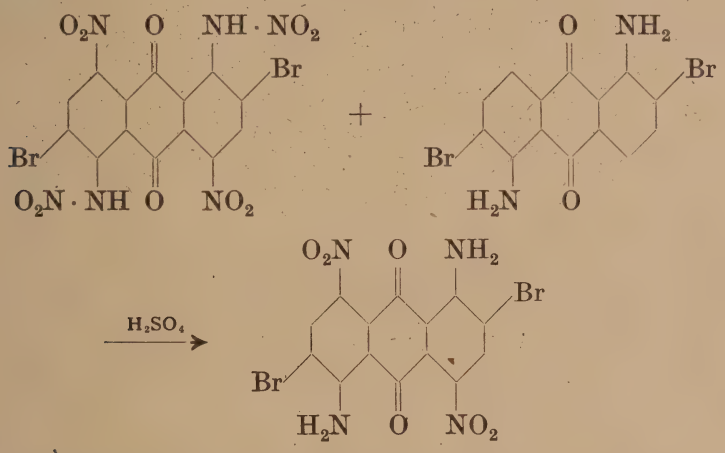
---

[1]) Bayer, D.R.P. 156759 (1901); Frdl. 8, 293.
[2]) R. E. Schmidt, B. 37, 69 (1904).
[3]) Seer und Weitzenböck, M. 31, 379 (1910).
[4]) I. G., D.R.P. 432579 (1924). [5]) I. G., D.R.P. 448286 (1924).
[6]) Battegay und Claudin, Bl. [4] 29, 1027 (1921).
[7]) Battegay und Bernhardt, Chimie et Ind. 8, 305 (1922); Bl. [4] 33, 1510 (1923).
[8]) Battegay und Bernhardt, Chimieet Ind. 8, 307 (1922); Bl. [4] 33, 1510 (1923).
[9]) Battegay und Dassigny, Bl. [4] 35, 211 (1924).
[10]) Höchst, D.R.P. 224490 (1909); Frdl. 10, 658.
[11]) Höchst, D.R.P. 236982 (1909); Frdl. 10, 667.

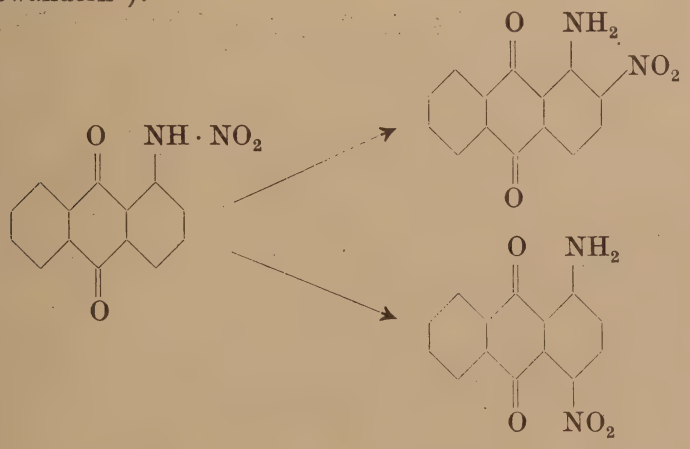
Anthrachinonyl-harnstoff oder das Harnstoffchlorid beim Behandeln mit neutralen oder alkalischen Kondensationsmitteln[1]).

Die *Sulfurylamino-anthrachinone* sind relativ beständige, wasserunlösliche Verbindungen[2]). Durch konzentrierte Schwefelsäure leicht zu spalten sind die Arylsulfamino-anthrachinone.

Die *Nitramine* des Anthrachinons können durch nitrierbare Substanzen, wie Phenole, Kohlenwasserstoffe, Alkohole leicht „denitriert" werden, und auch nicht nitriertes Amino-anthrachinon vermag als Acceptor für die Nitrogruppe zu wirken[3]):




Die Nitrylgruppen können schließlich auch in den Kern des eigenen Moleküls abwandern[4]):



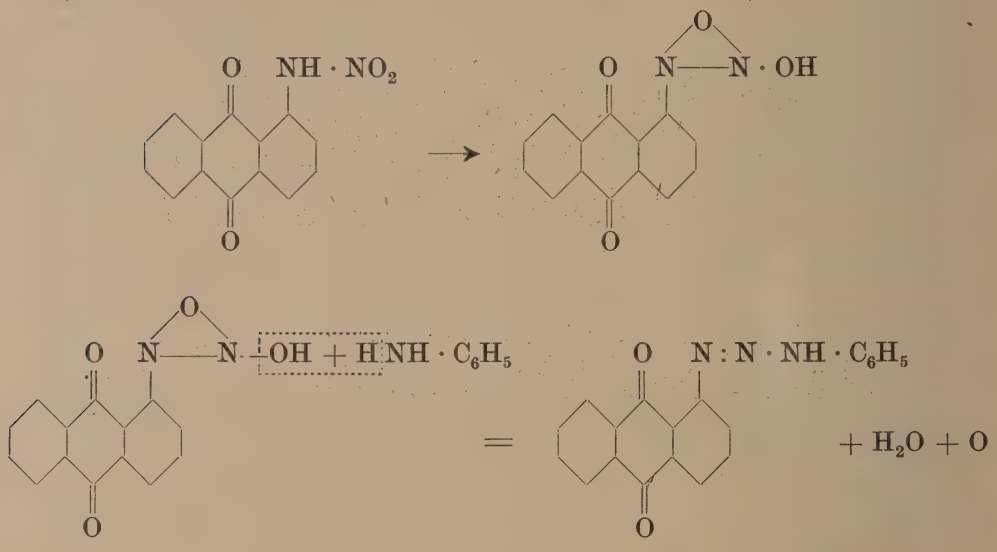

Die Nitramine können aber auch ihrerseits weiter nitriert werden[5]). Beim Behandeln mit Säuren und darauf mit Wasser entstehen braune alkalilösliche Farbstoffe aus den Nitraminen[6]).

---

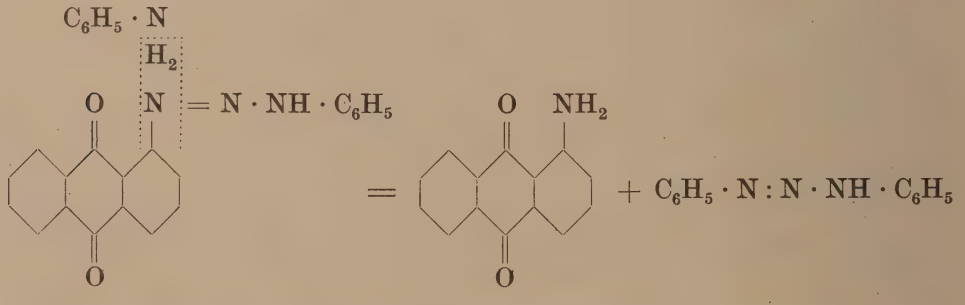
[1]) Höchst, D.R.P. 232 135 (1909); Frdl. **10**, 676.
[2]) Bayer, D.R.P. 268 592 (1912); Frdl. **11**, 569.
[3]) Scholl, B. **37**, 4427 (1904). — Bad., D.R.P. 148 109 (1901); Frdl. **7**, 181.
[4]) Griesh.-El., D.R.P. 259 432 (1912); Frdl. **11**, 560.
[5]) Höchst, D.R.P. 156 803 (1904); Frdl. **8**, 286.
[6]) Bayer, D.R.P. 220 032 (1909); Frdl. **9**, 718.

Die Derivate der Nitramine zeigen eine verschieden große Zersetzlichkeit. Ihre Explosivität wächst mit der Zahl der Nitrogruppen im Kern; so kann z. B. 2,4,6,8-Tetranitro-1,5-dinitramino-anthrachinon schon durch gasförmiges Ammoniak zur Explosion gebracht werden. Andererseits üben Nitrogruppen im Kern aber auch einen befestigenden Einfluß auf die Nitrylgruppen aus. Während z. B. 2,4,6,8-Tetrabrom-1,5-dinitramino-anthrachinon schon durch siedende alkoholische Salzsäure vollständig denitriert wird, bleibt Dinitro-dibrom-1,5-dinitramino-anthrachinon unter diesen Bedingungen unangegriffen[1]).

Unter der Einwirkung primärer aromatischer Basen[2]) werden die Nitramine isomerisiert, worauf Kupplung mit dem Amin stattfindet:

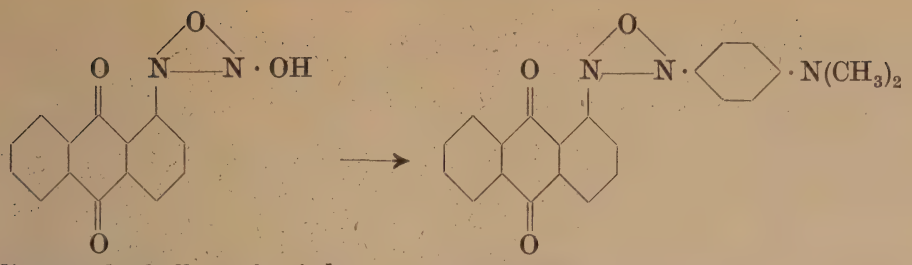


Die entstehende Diazoaminoverbindung wird dann durch weitere Einwirkung des Amins bei erhöhter Temperatur gespalten, vielleicht in folgender Weise:



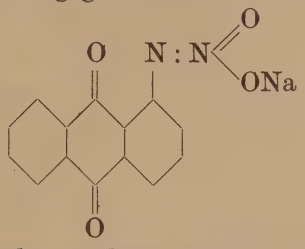
Dimethylanilin wirkt nicht so leicht reduzierend, sondern gibt folgende Verbindung:

[1]) Scholl, B. 37, 4427 (1904).
[2]) Scholl und Krieger, B. 37, 4686 (1905).



die erst oberhalb 200°, wiederum unter Reduktion Amino-anthrachinon liefert.

Die Nitraminę bilden orangegefärbte Alkalisalze[1]):



die durch schwache Säuren schon zerlegt werden. Umgekehrt entstehen diese Salze bei den stärker sauren Nitraminen durch Erwärmen mit Natriumacetat.

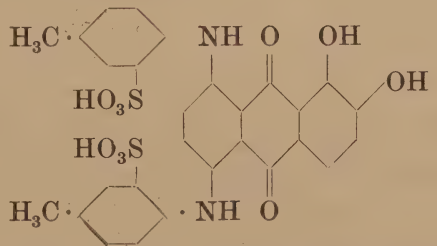
Die *Boressigester* der Amino-anthrachinone sind tiefer gefärbt als die Amino-anthrachinone; in Lösung zeigen sie prächtige Fluoreszenz[2]).

### c) Färberische Eigenschaften.

In der vielgestaltigen Gruppe der Amino- und Amino-oxy-anthrachinone und ihrer Sulfosäuren treffen wir sowohl *Beizenfarbstoffe* als auch *Säurefarbstoffe* und *Küpenfarbstoffe* an.

Die Amino-anthrachinone sowie die einfachen N-Alkyl- und arylderivate der Monoamino-anthrachinone besitzen, obwohl tiefgefärbt, auch in Form ihrer Sulfosäuren sehr geringe Affinität zur Faser. Anders liegen die Verhältnisse jedoch, wenn zugleich Hydroxylgruppen anwesend sind. Während weder Anthrarufin noch 1,5-Diamino-anthrachinon als Farbstoffe gebraucht werden können, ist ihre Kombination, das 4,8-Diamino-anthrarufin in Form seiner 2,6-Disulfosäure ein außerordentlich geschätzter Säurefarbstoff, der besonders schlagend den hohen Wert der Aminogruppe als Auxochrom dartut.

Die ganz einfachen Amino-oxy-anthrachinone wie 4-Amino- und 3-Amino-alizarin sind *Beizenfarbstoffe* und werden als solche im Kattundruck verwandt. Die Aminogruppe nuanciert hier nur den Beizenfarbstoff Alizarin. Gleichzeitig im Kattundruck wird aber auch noch ein weiteres, komplizierteres Alizarinderivat, das Alizarinviridin:



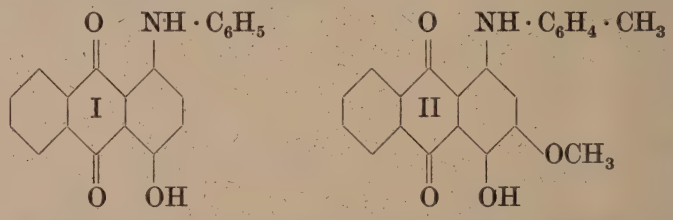
[1]) Scholl, B. **37**, 4427 (1904). — Höchst, D.R.P. 156 803 (1904); Frdl. 8, 286.
[2]) Dimroth, A. **446**, 97 (1926).

verwandt. Dieser Farbstoff könnte an sich, da er gleichzeitig ein Derivat des Alizarincyaningrüns ist, auch als Säurefarbstoff gebraucht werden, wäre aber dann wohl wegen der beiden Hydroxyle alkaliunecht.

Den Übergang zu den Säurefarbstoffen vermitteln gewisse Polyamino-oxy-anthrachinone, die sowohl als Beizenfarbstoffe wie auch, in Form ihrer Sulfosäuren, als Säurefarbstoffe verwandt werden können.

Die eigentlichen *Säurefarbstoffe* des Anthrachinons sind weniger Sulfosäuren von Amino-oxy-anthrachinonen, wie das oben erwähnte Alizarinsaphirol, sondern ganz überwiegend Sulfosäuren von Arylamino-anthrachinonen (und ihrer Halogenderivate). Diese Säurefarbstoffe des Anthrachinons färben in grünen, blauen und violetten Tönen. Sie werden besonders deshalb geschätzt, weil sie zwei große Vorzüge, nämlich die Lebhaftigkeit der „Anilinfarben" mit der Echtheit der Alizarinfarben in sich vereinigen.

Die Säurefarbstoffe können nachchromiert werden, um die Echtheit zu erhöhen; dabei ist aber zu beachten, daß die Amino-oxy-anthrachinone beim Chromieren meist eine beträchtliche Änderung des Farbtones erfahren, die auf die Lackbildung mit der Hydroxylgruppe zurückzuführen ist. Als Beispiele seien angeführt:




I färbt als Sulfosäure in rötlichblauen Tönen, die beim Chromieren grünlichblau werden[1]); II gibt als Sulfosäure ein Rot, daß beim Chromieren sogar in grün umschlägt[2]). Merkwürdigerweise können auch die hydroxylfreien Arylamino-anthrachinonfarbstoffe durch Nachchromieren echter gemacht werden; daß der Farbton im Gegensatz zu den sauren Amino-oxy-anthrachinonfarbstoffen dabei kaum verändert wird, erscheint verständlich.

Ein färbetechnischer Unterschied besteht noch zwischen den Farbstoffen, welche die Sulfogruppe im Arylrest enthalten und denen, die sie im Anthrachinonkern enthalten. Erstere dienen nur als saure Wollfarbstoffe, letztere eignen sich auch für den Kattundruck.

Den Charakter von *Küpenfarbstoffen* endlich besitzen zunächst einmal diejenigen Alkyl- und Arylamino-anthrachinone, bei denen zwei Anthrachinonylaminreste durch ein und dasselbe aliphatische oder aromatische Radikal verknüpft sind. Schon das Bis-anthrachinonyl-äthylendiamin von Ullmann und Medenwald[3]) ist imstande, aus der Küpe schwach orange zu färben, aber die Affinität zur Faser ist doch noch recht gering. Größer ist die Affinität bei den Verbindungen mit aromatischem Bindeglied, bei denen auch der Farbton nach dem violetten Teil des Spektrums hin verschoben ist. Praktische Bedeutung hat jedoch keiner dieser Farbstoffe erlangt. Ungleich wichtiger sind vielmehr die Acylamino-anthrachinone als Küpenfarbstoffe. Daß die Amino-anthrachinone durch bloßes Acylieren eine starke Affinität

[1]) Bayer, D.R.P. 86150 (1894); Frdl. 4, 308.
[2]) Höchst, D.R.P. 158257 (1904); Frdl. 8, 314.
[3]) Ullmann und Medenwald, B. 46, 1798 (1913).

zur Faser erhalten, ist höchst überraschend, und die Erkenntnis dieses Umstandes war von großer Wichtigkeit in der Anthrachinonchemie. Selbst Formyl- und Acetylamino-anthrachinone vermögen aus der Küpe in gelben Tönen zu färben[1]), besitzen aber wegen der zu geringen Affinität zur Faser keine praktische Bedeutung. Verwendung finden im wesentlichen vielmehr nur die Benzoylamino-anthrachinone[2]), die β-Naphthoylamino-anthrachinone, die Succinylamino-anthrachinone und die Harnstoffe des Anthrachinons[3]). Allein mit den Benzoylamino-anthrachinonen lassen sich so ziemlich sämtliche Farben erzielen. Das Ziehvermögen der Monobenzoylamino-anthrachinone wächst, wenn in den Benzolkern eine *p*-ständige Acetylaminogruppe eingeführt wird[4]). Die β-Naphthoylderivate übertreffen an Affinität sowohl die α-Derivate als die Benzoylderivate. Über Einzelheiten vgl. das Kapitel: Farbe und Konstitution sowie S. 457ff.

Während die übrigen Acylamino-anthrachinone nur dann wertvolle Farbstoffe abgeben, wenn sie α-Derivate sind, sind die Harnstoffe umgekehrt gerade nur dann brauchbar, wenn sie mindestens einen β-Anthrachinonylrest enthalten.

Die meisten Acylamino-anthrachinone können unzersetzt nur aus kalter oder mäßig warmer Küpe gefärbt werden, und nur ganz bestimmte Gruppen unter ihnen vertragen das Färben aus warmer Küpe[5]).

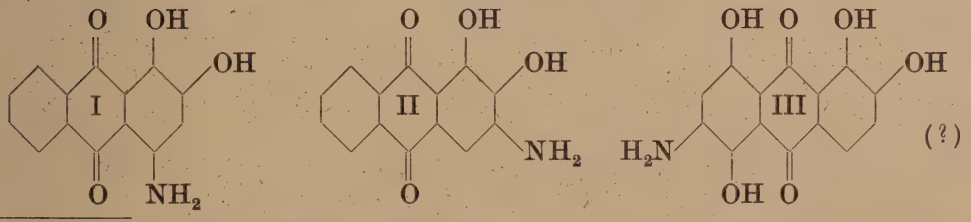
Die Anthrimide (Anthrachinonylamino-anthrachinone) (vgl. S. 463ff.) sind sämtlich Küpenfarbstoffe, doch färben die einfachen Dianthrimide im allgemeinen weniger als die Trianthrimide oder solche Dianthrimide, die gleichzeitig noch Acylaminogruppen oder einen Pyridonring usw. enthalten. Die als Farbstoffe wertvollsten Anthrimide sind zumeist so gebaut, daß an einem Stickstoffatom gleichzeitig ein α- und ein β-Anthrachinonylrest, nicht aber zwei gleiche Reste haften. Der mittlere Anthrachinonkomplex bei Trianthrimiden pflegt jedoch beide Substituenten in α- oder β-Stellung zu enthalten.

Als *Pigmentfarben* können besonders gut die Acylamino-anthrachinone (auf $BaSO_4$ niedergeschlagen) dienen; sie zeichnen sich durch hohe Lichtechtheit aus[6]).

### d) Besonderes.

### Farbstoffe.

*Amino-oxy-anthrachinone.*

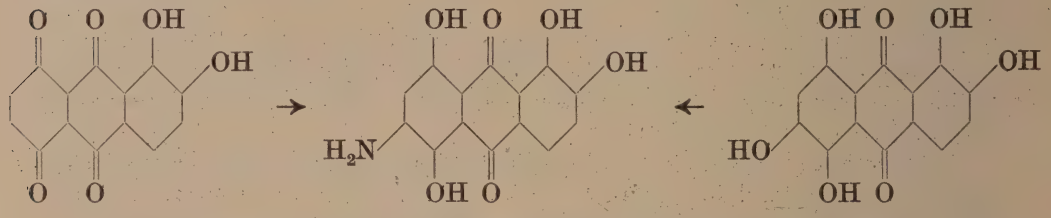



[1]) Bayer, D.R.P. 226940 (1908); Frdl. **10**, 649; 248289 (1908); Frdl. **10**, 650.
[2]) Bayer, D.R.P. 213473 (1908); Frdl. **9**, 748; 226940 (1908); Frdl. **10**, 649; 248289 (1908); Frdl. **10**, 650. — I. G., D.R.P. 436536 (1925).
[3]) Höchst, D.R.P. 232276 (1909); Frdl. **10**, 677.
[4]) Höchst, D.R.P. 240079 (1909); Frdl. **10**, 654.
[5]) I. G., D.R.P. 432579 (1924); 448286 (1924).
[6]) Bayer, D.R.P. 233073 (1909); Frdl. **10**, 652; 225232 (1908); Frdl. **9**, 1197.

**Alizaringranat R** (Höchst), **Alizarcardinal** (Bayer) (I), *4-Amino-alizarin* wird durch Reduktion des Nitroderivates (S. 393) dargestellt[1]) und findet im Kattundruck Verwendung. Es färbt auf Tonerdebeize blaurot, auf Eisenbeize stahlblau. Von viel geringerer Bedeutung ist

**Alizarinmarron** (Bad.), *3-Amino-alizarin* (II), das auf Tonerdebeize rot färbt und analog dem vorigen aus der Nitroverbindung gewonnen wird[2]). Von den Amino-oxy-anthrachinonen, die aus Verbindungen der Gruppe der Cyanine und Anthracenblaufarbstoffe dargestellt werden, sei vor allem

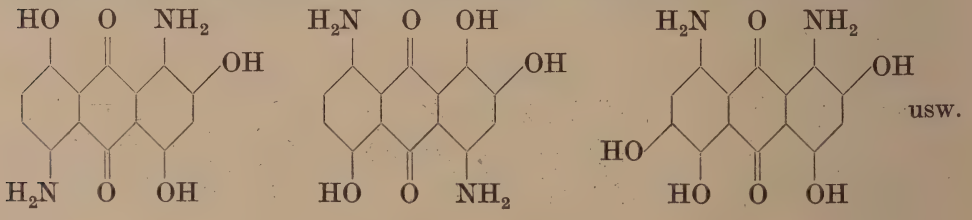
**Alizarincyanin G** (Bayer) (III) genannt[3]). Es entsteht sowohl durch Addition von Ammoniak aus dem Dichinon des Alizarinbordeaux als auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Alizarincyanin R bzw. seine Schwefelsäureester:



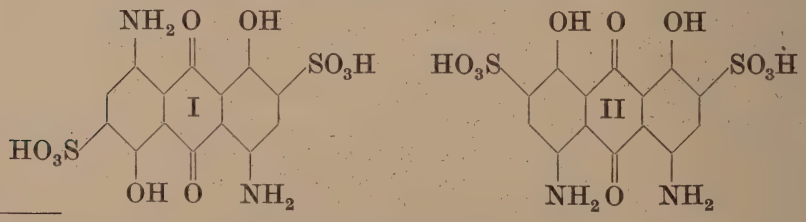
Es färbt auf Chrombeize grünstichiger blau als Alizarincyanin R. Von den Polyamino-oxy-anthrachinonen, die durch Einwirkung von Ammoniak auf Alizarincyanine und ihre Zwischenprodukte sowie ähnliche Farbstoffe entstehen, und die wohl meist Gemische vorstellen, seien noch genannt:

**Alizarincyanin GG** (Bayer), **Brillantalizarincyanin G** und **GG** (Bayer) und **Alizarincyaninschwarz** (Bayer). Solche Polyamino-oxy-anthrachinone sind in Form ihrer Sulfosäuren schon als Säurefarbstoffe verwendbar.

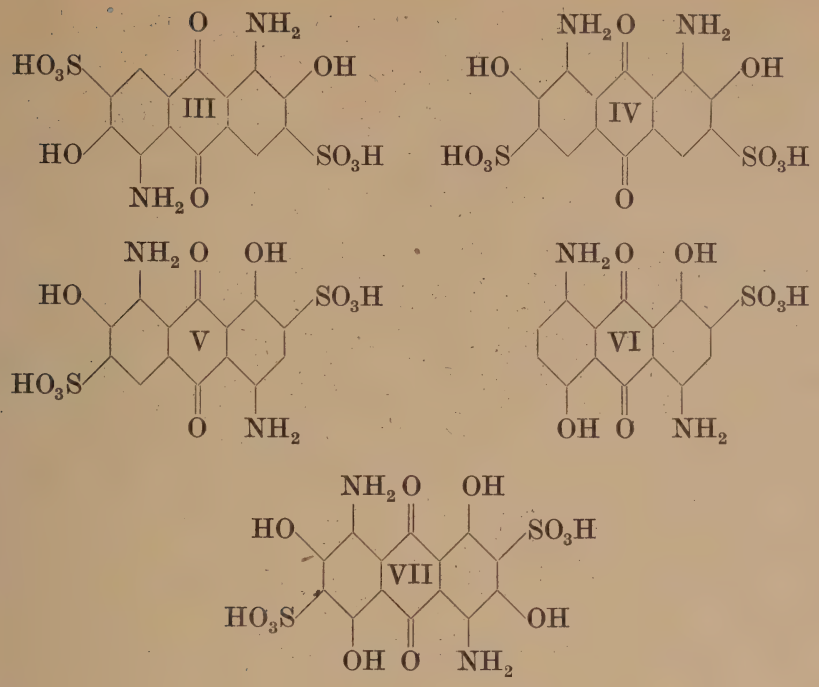
Über die Konstitution der in diesen Farbstoffen enthaltenen Amino-oxy-anthrachinone herrschen verschiedene Meinungen. So werden auch, nicht wie oben, $\beta$-ständige, sondern $\alpha$-ständige Aminogruppen angenommen, z. B.:




*Amino-oxy-anthrachinon-sulfosäuren.*




[1]) Höchst, D.R.P. 66811 (1892); Frdl. **3**, 261.
[2]) Schunck und Roemer, B. **12**, 588 (1879). — Roemer, B. **18**, 1666 (1885).
[3]) R. E. Schmidt, J. pr. [2] **43**, 237 (1891).




An erster Stelle stehen hier Alizarinsaphirol und seine Isomeren.

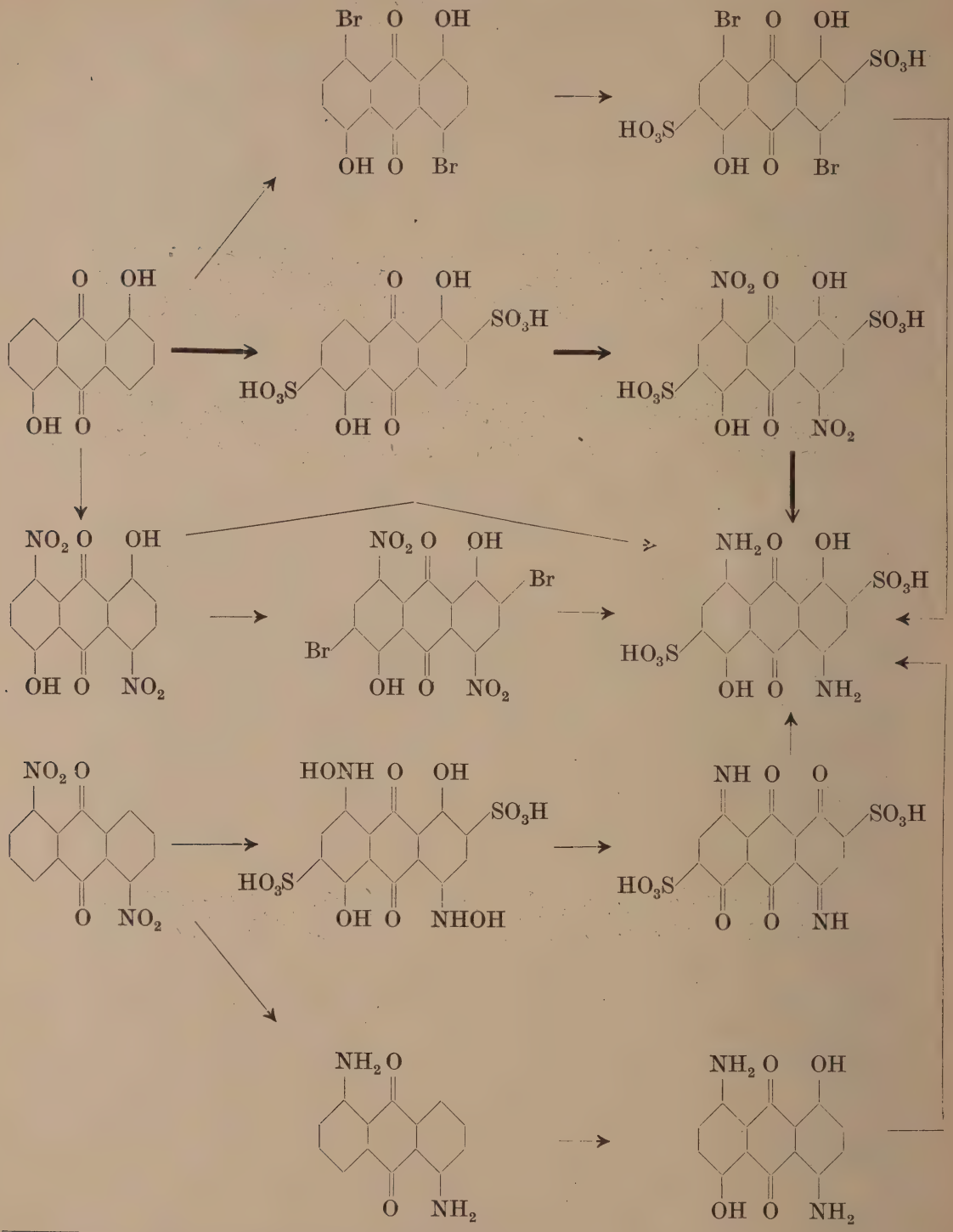
**Alizarinsaphirol B** (Bayer) (I) ist auf zahlreiche Weisen aus 1,5-Dioxy-, -dinitro- oder -diamino-anthrachinon zu erhalten (vgl. das Schema). Man kann zunächst, von Anthrarufin ausgehend, dieses durch Oleum in seine 2,6-Disulfosäure überführen, dann in 4,8-Stellung nitrieren und schließlich zum Farbstoff reduzieren[1]). Reduktion und Sulfierung können in einer Operation vereinigt werden, wenn man auf 4,8-Dinitro-anthrarufin Bisulfite wirken läßt[2]). Befinden sich in 2,6-Stellung schon Bromatome, so werden diese beim Behandeln mit Sulfit auch durch Sulfogruppen ersetzt[3]). Statt vom *p*-Dinitroderivat kann auch von 4,8-Dibrom-anthrarufin-2,6-disulfosäure ausgegangen werden, deren Bromatome beim Erhitzen mit Ammoniak und Kupfer ausgetauscht werden[4]).

Eine andere Gruppe von Darstellungsmöglichkeiten geht vom 1,5-Dinitro-anthrachinon aus, bei dem nun nicht nur Reduktion und Sulfierung, sondern auch Reduktion mit *p*-Hydroxylierung vereinigt werden können, wenn man es der Schwefelsesquioxydschmelze unterwirft (vgl. S. 313, Anthracenblaudarstellung). Das Chinonimid geht bei der Reduktion mit Bisulfit in die 4,8-Diamino-anthrarufin-2,6-disulfosäure über[5]). Schließlich kann 1,5-Dinitro-anthrachinon auch zunächst nur reduziert werden zum Diamin, dieses mit Braunstein in *p*-Stellung hydroxyliert und dann sulfiert oder umgekehrt[6]).

---

[1]) Bayer, D.R.P. 96364 (1897); Frdl. **5**, 246; 105501 (1898); Frdl. **5**, 250; 108362 (1899); Frdl. **5**, 251; vgl. 100137 (1897); Frdl. **5**, 249.
[2]) Bayer, D.R.P. 103395 (1897); Frdl. **5**, 252.
[3]) Bayer, D.R.P. 163647 (1904); Frdl. **8**, 310.
[4]) Bayer, D.R.P. 195139 (1907); Frdl. **9**, 713.
[5]) Bayer, D.R.P. 113724 (1899); Frdl. **6**, 348.
[6]) Bayer, D.R.P. 106034 (1898); Frdl. **5**, 255.

**Schema 12: Die Bildungsweisen des Alizarinsaphirol B[1])**

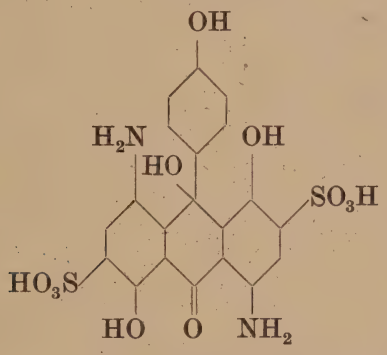



[1]) Die dicken Pfeile zeigen den gangbarsten Weg.

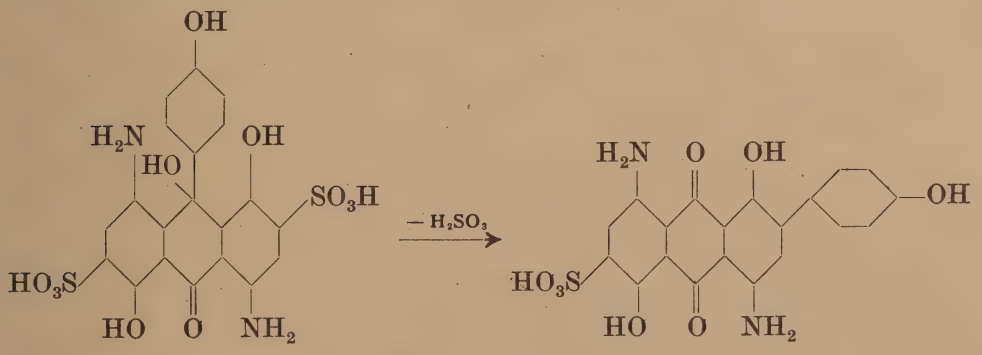
Für die Darstellung der **Isomeren des Alizarinsaphirol B** (II, III, IV, V) ist vornehmlich der an erster Stelle geschilderte Weg (Sulfierung, Nitrierung, Reduktion) beschritten worden, wobei Chrysazin[1]), Anthraflavinsäure[2]), Isoanthraflavinsäure[3]) und 1,7-Dioxyanthrachinon[4]) als Ausgangsstoffe dienten.

Alizarinsaphirol B ist ein sehr wertvoller Farbstoff, der seinerzeit als erster nicht auf Beizen färbender Farbstoff der Anthrachinonreihe durch seine guten Eigenschaften bahnbrechend wirkte. Er färbt Wolle im sauren Bade blau in einer Klarheit, welche die der Triphenylmethanfarbstoffe erreicht, und er besitzt dabei hohes Egalisierungsvermögen und große Lichtechtheit; leider ist er sehr empfindlich gegen Salzlösungen. Das Chrysazinisomere (II) färbt grüner, das 1,7-Derivat (V) violett, die anderen Isomeren (III) und (IV) feurig orangerot. Nachchromieren verschiebt die Farbe bei allen etwas nach dem violetten Ende des Spektrums.

Die Borsäureester des Alizarinsaphirols addieren in konz. Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur Phenole, Naphthole usw., wie R. E. Schmidt[5]) annimmt, am Chinoncarbonyl:




Die Verbindungen sind außerordentlich leicht in Wasser löslich, erleiden aber beim Behandeln mit Alkalien oder Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren eine Umlagerung in schwerer lösliche Verbindungen, offenbar in der Weise, daß eine Sulfogruppe durch einen Oxy-arylrest ersetzt wird, wobei ganz neuartige, blaue Farbstoffe entstehen[6]), z. B.:

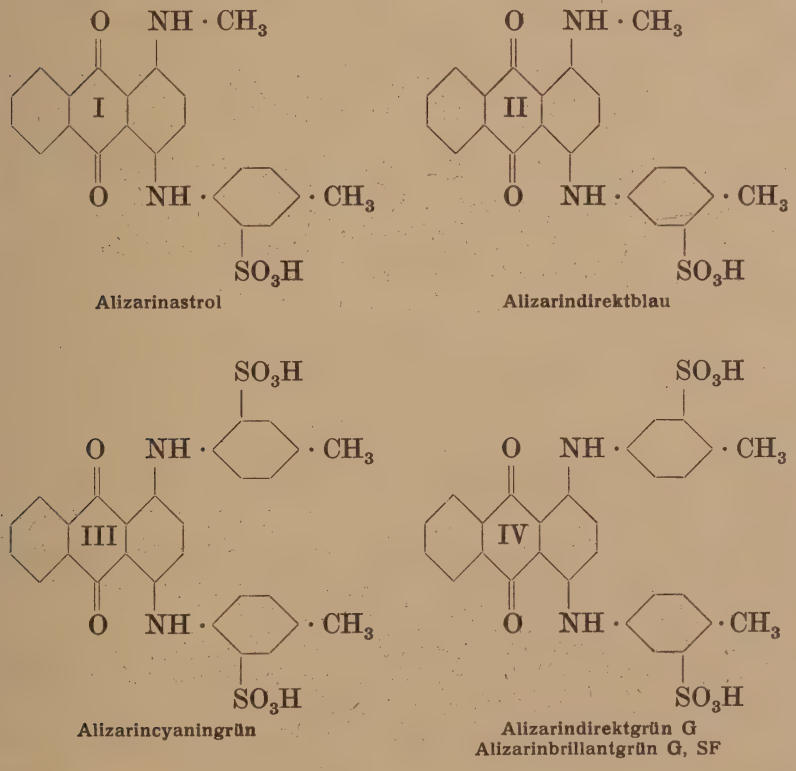



[1]) Bayer, D.R.P. 100136 (1897); Frdl. 5, 247.
[2]) Höchst, D.R.P. 99611 (1897); Frdl. 5, 259.
[3]) Höchst, D.R.P. 99612 (1897); Frdl. 5, 260.
[4]) Bayer, D.R.P. 104317 (1898); Frdl. 5, 257.
[5]) I. G., D.R.P. 445269 (1925). [6]) I. G., D.R.P. 446563 (1925).

**Alizarinsaphirol SE** (Bayer) (VI) ist die *p-Diamino-anthrarufin-monosulfosäure.* Sie kann durch Reduktion aus der Disulfosäure über die Leukoverbindung erhalten werden, wobei eine Sulfogruppe abgespalten wird; die Leukoverbindung wird darauf wieder oxydiert[1]). Die Sulfogruppe kann jedoch auch auf direktem Wege eliminiert werden[2]). Alizarinsaphirol SE ist von noch besserem Egalisierungsvermögen als die Marke B und auch weniger empfindlich gegen Salzlösungen. In ähnlicher Weise wird das Chrysazinisomere erhalten[3]). Erwähnt sei noch

**Säurealizarinblau GR** (Höchst) (VII), *4,8-Diamino-anthrachryson-disulfosäure,* die durch Eingießen des durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure (+ Reduktionsmittel) auf 1,5-Dinitro-anthrachinon entstehenden Chinonimids in Bisulfitlösungen[4]) oder durch Einwirkung von Borsäure[5]) auf ähnliche Chinonimide sowie schließlich durch Reduktion der entsprechenden Dinitro-anthrachryson-disulfosäure entsteht (siehe nebenstehend)[6]).

*Arylamino-anthrachinone mit Sulfogruppen im Arylrest.*




Alizarinastrol — Alizarindirektblau

Alizarincyaningrün — Alizarindirektgrün G, Alizarinbrillantgrün G, SF

[1]) Bayer, D.R.P. 108578 (1899); Frdl. **5**, 252; 110880 (1899); Frdl. **5**, 254; 117892 (1897); Frdl. **6**, 347.

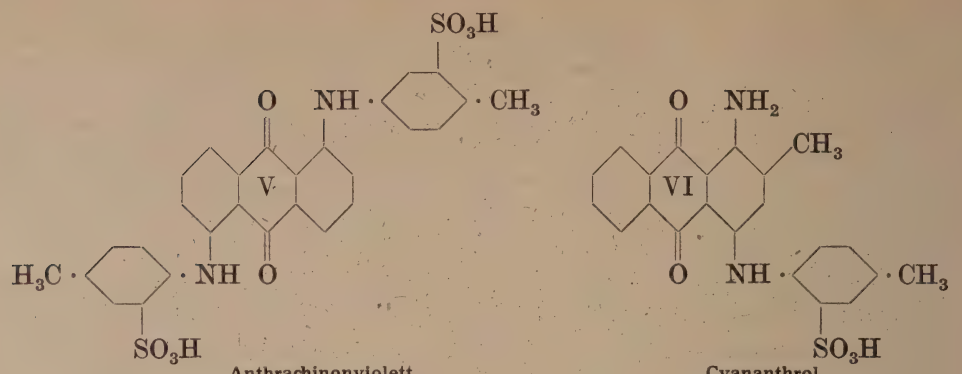
[2]) Bayer, D.R.P. 119228 (1899); Frdl. **6**, 351; 190476 (1906); Frdl. **9**, 712.

[3]) Bayer, D.R.P. 117893 (1897); Frdl. **6**, 348.

[4]) Bayer, D.R.P. 115002 (1897); Frdl. **6**, 344.

[5]) Bayer, D.R.P. 119756 (1899); Frdl. **6**, 345.

[6]) Höchst, D.R.P. 73684 (1893); Frdl. **3**, 246. — Bayer, D.R.P. 105567 (1897); Frdl. **5**, 277.




Anthrachinonviolett Cyananthrol

**Alizarinastrol** (Bayer) (I) wird aus 1-Methylamino-4-oxy-anthrachinon, 1-Methylamino-4-brom-anthrachinon oder 1-Methylamino-4-nitro-anthrachinon durch Kondensation mit *p*-Touidin und darauffolgende Sulfierung dargestellt[1]). Es ist ein wichtiger Vertreter der Farbstoffe, die sowohl eine Alkyl- wie eine Arylgruppe am Stickstoff enthalten. Es färbt grünblau. Isomer bezüglich der Stellung der Sulfogruppe ist

**Alizarindirektblau** (Höchst) (II). Die Farbstoffe dieses Namens enthalten die Gruppe entweder in *o*-Stellung zur Methylgruppe oder auch im stickstoffreien Anthrachinonkern. Sie färben sehr ähnlich dem Alizarinastrol.

**Alizarincyaningrün** (Bayer) (III) wird aus Chinizarin[2]) oder besser Leukochinizarin[3]) durch Austausch beider Hydroxyle gegen den *p*-Toluidinrest und nachträgliche Sulfierung[4]) dargestellt, kann aber auch aus 1,4-Dichlor-, 1-Nitro-4-chlor-, 1-Nitro-4-oxy- oder 1-Chlor-4-oxy-anthrachinon[5]) gewonnen werden.

Es ist der wichtigste unter den durch Ersatz beider Hydroxyle aus Chinizarin erhältlichen Farbstoffe. Färbt Wolle in sehr echten rein grünen Tönen. Isomer mit Alizarincyaningrün in bezug auf die Stellung der Sulfogruppen sind:

**Alizarindirektgrün G** (Höchst), **Alizarinbrillantgrün G** und **SF** (Cassella) (IV). Man stellt sie durch Kondensation von 1,4-Diamino-anthrachinon mit Toluidinsulfosäure ($CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4$) her[6]). Wieder andere Isomere enthalten die Sulfogruppen im Anthrachinonkern; man geht also zu ihrer Darstellung von Leukochinizarin-sulfosäure aus. Isomer schließlich in bezug auf die Stellung der Arylaminoreste ist

**Anthrachinonviolett** (Bad.) (V). Es wird aus 1,5-Dinitro-anthrachinon und *p*-Toluidin mit folgender Sulfierung des Kondensationsproduktes dargestellt[7]) oder aus Anthrachinon-1,5-disulfosäure über 1,5-Dichlor-anthrachinon. Die rotvioletten Färbungen auf Wolle oder Seide werden beim

---

[1]) Bayer, D.R.P. 86539 (1895); Frdl. **4**, 312; 159129 (1901); Frdl. **8**, 323.

[2]) Bayer, D.R.P. 86150 1894); Frdl. **4**, 308; 86539 (1895); Frdl. **4**, 312.

[3]) Bayer, D.R.P. 91149 (1895); Frdl. **4**, 315; 91150 (1896); Frdl. **4**, 316; 91152 (1896); Frdl. **4**, 318; 92591 (1896); Frdl. **4**, 319.

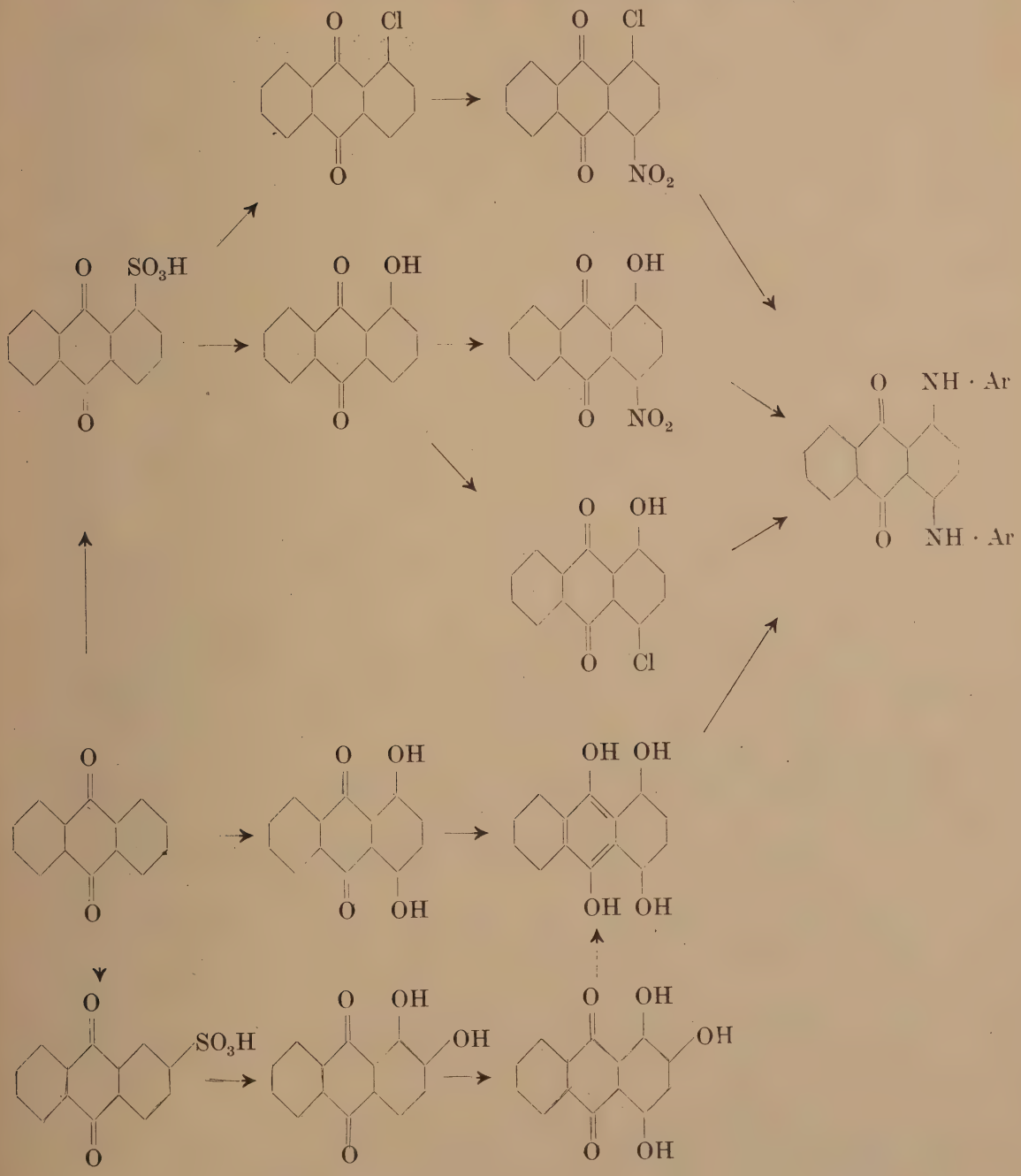
[4]) Bayer, D.R.P. 84509 (1894); Frdl. **4**, 325; 89862 (1895); Frdl. **4**, 327.

[5]) Bayer, D.R.P. 125698 (1900); Frdl. **6**, 359; 126803 (1900); Frdl. **6**, 362.

[6]) Höchst, D.R.P. 172464 (1903); Frdl. **8**, 316.

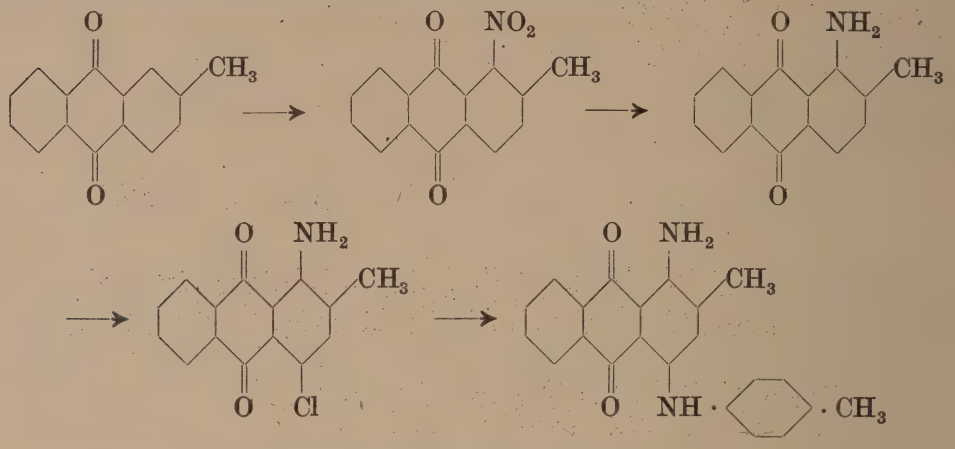
[7]) Bad., D.R.P. 106227 (1898); Frdl. **5**, 307; 108274 (1898); Frdl. **5**, 311.

**Schema 13:**
**Die Bildungsweisen des Chinizaringrüns (Alizarincyaningrüns).**

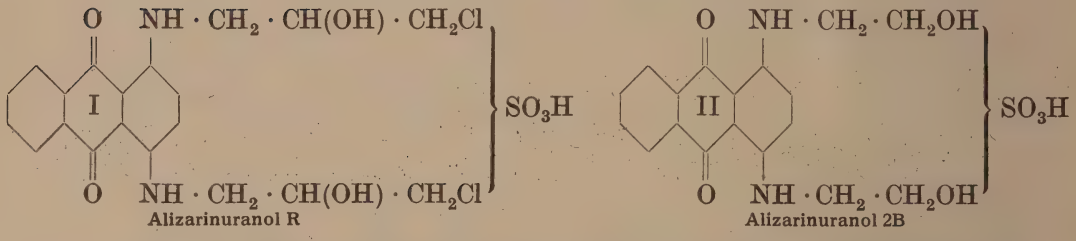


Nachchromieren im Farbton wenig verändert, aber echter. Auch das gleichwertige 1,8-Isomere wird dargestellt.

**Cyananthrol** (Bad.) (VI)[1] wird dargestellt, indem man 2-Methyl-anthrachinon nitriert, den Nitrokörper reduziert, in *p*-Stellung halogeniert und dann mit *p*-Toluidin umsetzt, schließlich auch noch sulfiert:



*Alkylamino-anthrachinon-sulfosäuren.*

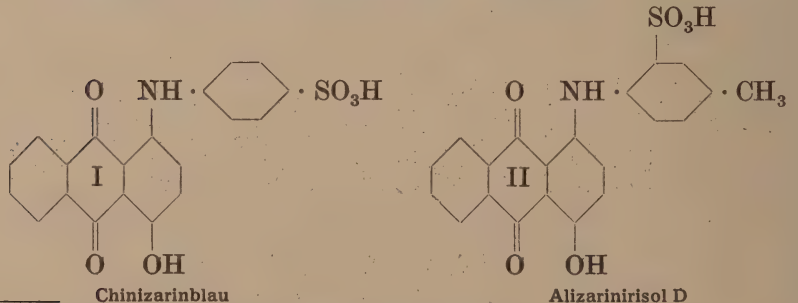


Alizarinuranol R | Alizarinuranol 2B

**Alizarinuranol R** (Bayer) (I) wird aus 1,4-Diamino-anthrachinon und Epichlorhydrin gewonnen, mit nachfolgender Sulfurierung[2]), wahrscheinlich in der Seitenkette, wegen der Leichtigkeit der Sulfierung. Es färbt Wolle und Seide rein blau, gut egalisierend.

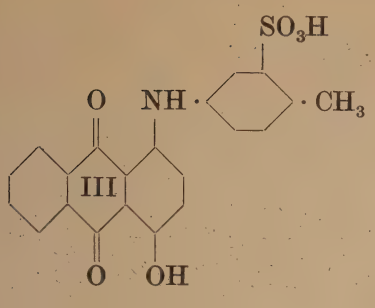
**Alizarinuranol 2 B** (Bayer) (II) entsteht analog dem vorigen bei Verwendung von Äthylenoxyd[3]). Es ist der R-Marke sehr ähnlich.

*Arylamino-oxy-anthrachinone mit Sulfogruppen im Arylrest.*

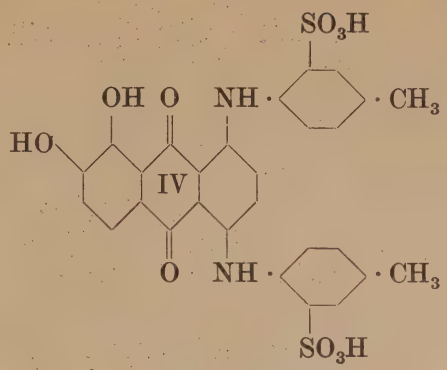


Chinizarinblau | Alizarinirisol D

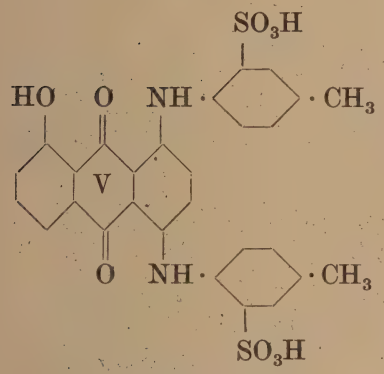
[1]) Bad., D.R.P. 131873 (1900); Frdl. 6, 406.
[2]) Bayer, D.R.P. 218571 (1908); Frdl. 9, 714; 220627 (1909); Frdl. 9, 715.
[3]) Bayer, D.R.P. 235312 (1910); Frdl. 10, 589.



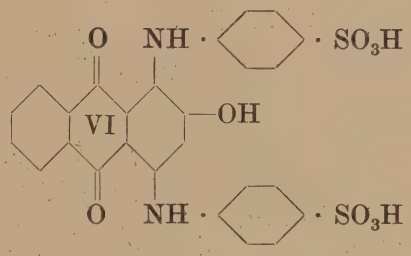
Alizarindirektviolett R
Alizarincyanolviolett R



Alizarinviridin FF



Alizarinbrillantcyaningrün



Alizarinblauschwarz

**Chinizarinblau** (I) ist der einfachste Vertreter der färbenden Arylamino-oxy-anthrachinone. Es entsteht aus Chinizarin oder Leukochinizarin mit nur einem Mol Anilin und nachfolgende Sulfierung[1]). Die rotblauen Töne auf der Faser werden beim Chromieren grünblau.

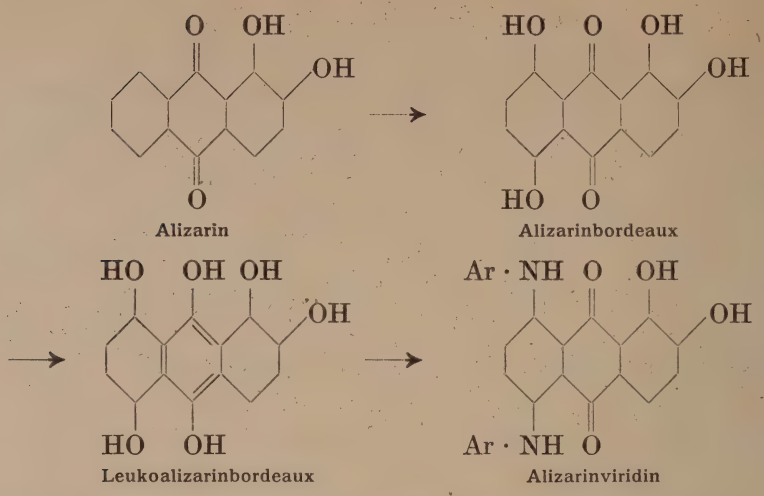
**Alizarinirisol D** (Bayer) (II) wird analog dem vorigen aus Chinizarin oder 1-Oxy-4-nitro-anthrachinon oder 1-Oxy-4-brom-anthrachinon und einem Mol *p*-Toluidin mit folgender Sulfierung dargestellt[2]). Es färbt aus saurem Bade blauviolett, beim Chromieren entsteht ein Grünblau. Isomer in bezug auf Stellung der Sulfogruppe sind

**Alizarindirektviolett R** (Höchst), **Alizarincyanolviolett R** (Cassella) (III), die aus Chinizarin und einem Mol toluidinsulfosaurem Natrium ($CH_3$ : $SO_3H$ : $NH_2$ = 1 : 2 : 4) dargestellt werden[3]). Sie sind dem Irisol sehr ähnlich.

**Alizarinviridin FF** (Bayer), **Anthrachinonblaugrün** (Bad.) (?) (IV) entsteht aus Alizarinbordeaux und *p*-Toluidin bei nachfolgender Sulfierung[4]):

---

[1]) Bayer, D.R.P. 86150 (1894); Frdl. 4, 308; 91149 (1895); Frdl. 4, 315.
[2]) Bayer, D.R.P. 86150 (1894); Frdl. 4, 308; 91149 (1895); Frdl. 4, 315.
[3]) Höchst, D.R.P. 181879 (1903); Frdl. 8, 318.
[4]) Bayer, D.R.P. 86150 (1894); Frdl. 4, 308.

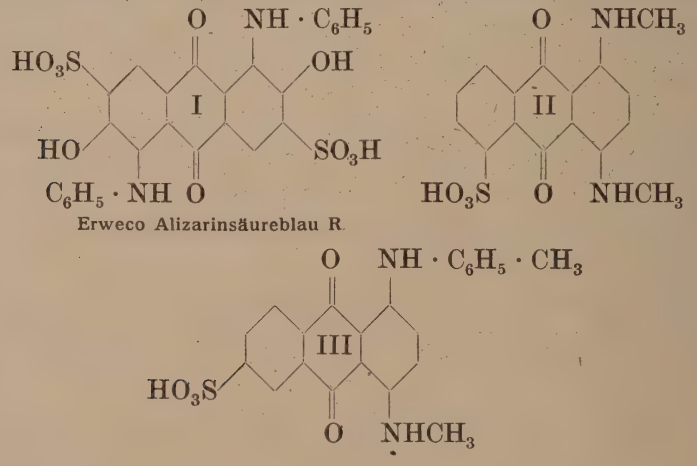



Es färbt merkwürdigerweise auch auf Chrombeize rein grün, obwohl Alizarin, dessen Komplex ja in ihm enthalten ist, auf Chrombeize rotbaune Töne gibt. Es dient nicht als Säurefarbstoff, sondern als Beizenfarbstoff im Kattundruck. Die Färbungen sind lebhaft und lichtecht.

**Alizarinbrillantcyaningrün** (Bayer) (V) wird analog dem Alizarinviridin aus 1,4,5-Trioxy-anthrachinon dargestellt[1]).

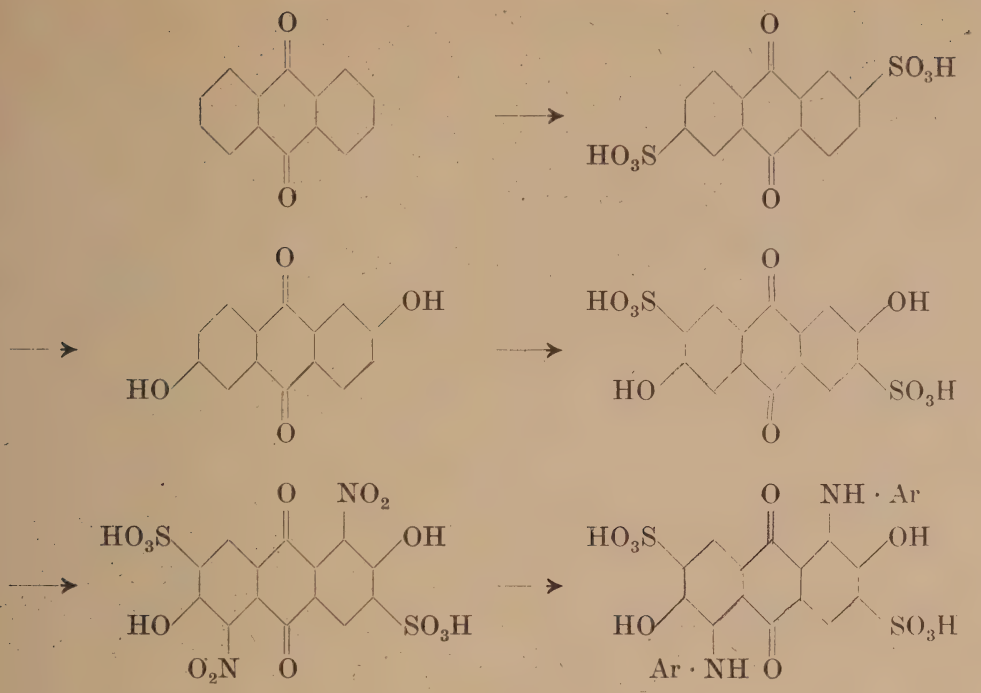
**Alizarinblauschwarz 3B** und S (Bayer) (VI), aus Purpurin durch energische Einwirkung von Anilin und Borsäure bei 180—200° entstehend[2]), färbt auf Chrombeize blaugrau. Ist lichtecht und gut egalisierend; ein sehr wichtiger Farbstoff.

*Arylamino-oxy-anthrachinone mit Sulfogruppen im Anthrachinonkern.*




**Erweco Alizarinsäureblau R** (Wed.) (I) entsteht aus 1,5-Dinitro-anthraflavin-3,7-disulfosäure und Anilin[3]):

[1]) Bayer, D.R.P. 170113 (1904); Frdl. 8, 329.
[2]) Bayer, D.R.P. 151511 (1902); Frdl. 7, 198.
[3]) Wed., D.R.P. 235776 (1909); Frdl. 10, 613.

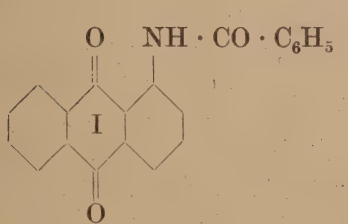



Es färbt aus saurem Bade in violettroten Tönen, die beim Nachchromieren in tiefblaue Töne von großer Echtheit umschlagen. Es dient hauptsächlich als Beizenfarbstoff.

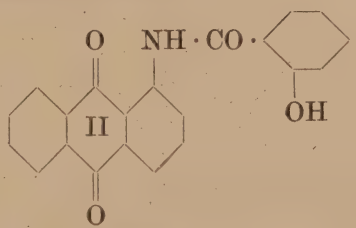
*1,4-Dimethyldiamino-anthrachinon-5-sulfosäure* (II) ist ein Beispiel für einen Farbstoff, der gar keine Arylgruppen am Stickstoff enthält. Man kann ihn aus Leukochinizarin-5-sulfosäure und Methylamin darstellen[1]). Er färbt grünstichig blau in schönen reinen Tönen, ist aber nicht lichtecht.

*1-Methylamino-4-toluidino-anthrachinon-6-sulfosäure* (III) wird dargestellt, indem man 1-Methylamino-anthrachinon-6-sulfosäure in 4-Stellung hydroxyliert und die 1-Methylamino-4-oxy-anthrachinon-6-sulfosäure mit aromatischen Aminen kondensiert[2]). Die Verbindung färbt echter und in etwas grüneren Tönen als die isomere Sulfosäure, welche die Sulfogruppe im Arylrest enthält.

*Acylamino-anthrachinone.*

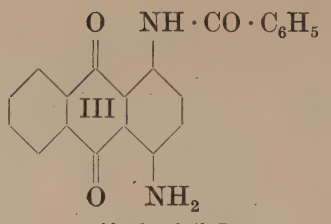



Algolgelb WG
Leucolgelb G



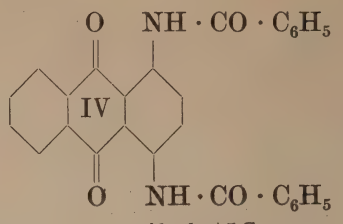

Helioechtgelb 3 GL

[1]) Höchst, D.R.P. 205096 (1907); Frdl. 9, 727.
[2]) Bayer, D.R.P. 155440 (1903); Frdl. 7, 191; 165140 (1904); Frdl. 8, 328.



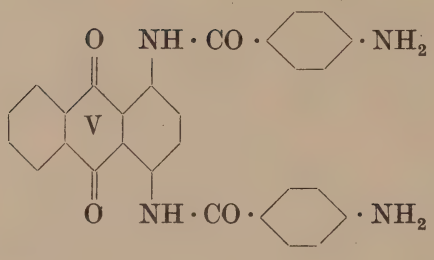
III

Algolcorinth R
Indanthrencorinth RK



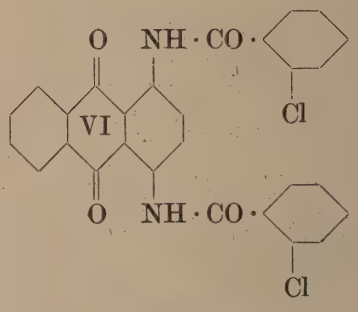
IV

Algolrot 5 G
Indanthrenrot 5 GK



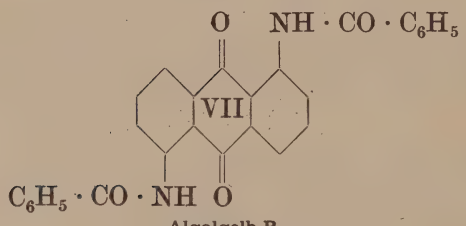
V

Algolbraun G
Indanthrenbraun S



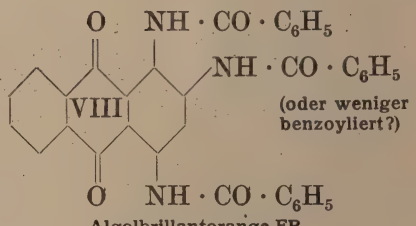
VI

Algolbraun R
Indanthrenbraun R



VII

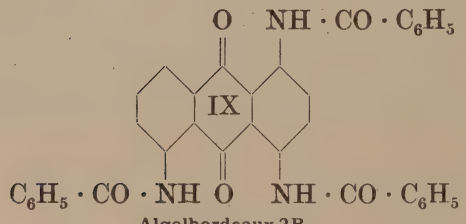
Algolgelb R
Indanthrengelb SK



VIII

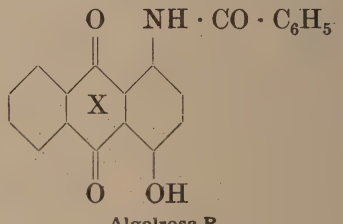
(oder weniger benzoyliert?)

Algolbrillantorange FR
Indanthrenorange RRK



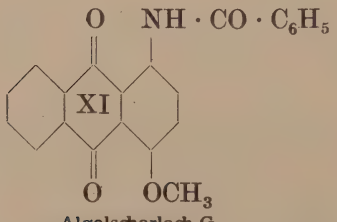
IX

Algolbordeaux 2 B



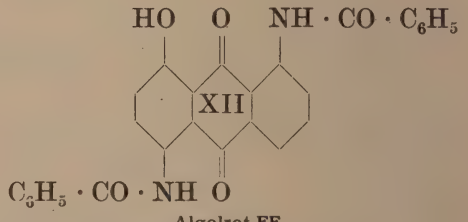
X

Algolrosa R



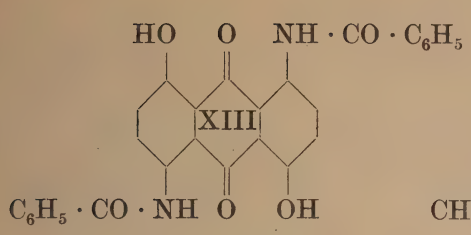
XI

Algolscharlach G

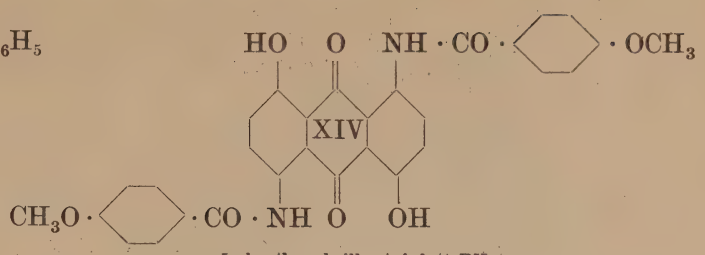


XII

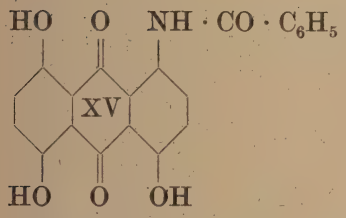
Algolrot FF
Algolrot R extra
Algolbrillantrot 2 B



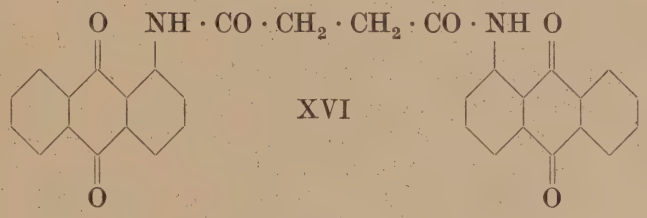

Algolbrillantviolett 2 B
Indanthrenbrillantviolett BBK
Algolblau 3 R (?)



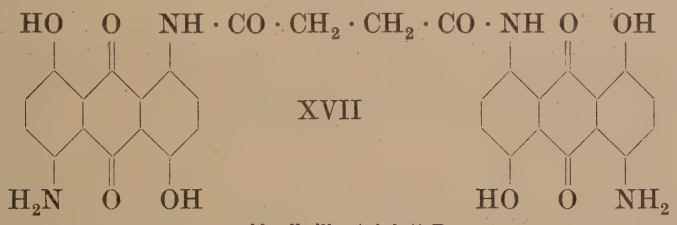

Indanthrenbrillantviolett RK



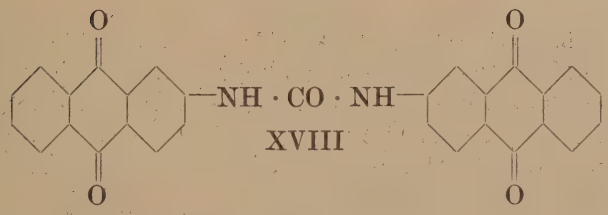

Algolviolett B



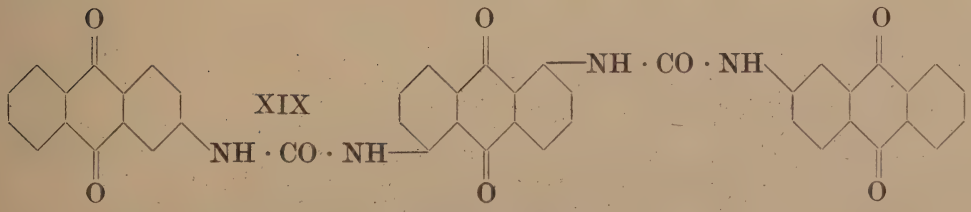

Algolgelb 3 G




Algolbrillantviolett R




Helindongelb 3 GN




Helindonbraun 3 GN

Durch einfache Acylierung[1]) werden gewonnen:

**Algolgelb WG, Leucolgelb G** (Bayer) (I), aus roter Küpe gelb färbend, aber ziemlich schwach[2]),

**Helioechtgelb 3 GL** (Bayer) (II) aus gelbroter Küpe gelb färbend,

**Algolcorinth R, Indanthrencorinth RK** (Bayer) (III), mit roter Küpe,

**Algolrot 5 G, Indanthrenrot 5 GK** (Bayer) (IV), mit violetter Küpe[3]),

**Algolbraun G, Indanthrenbraun S** (Bayer) (V), mit roter Küpe,

**Algolbraun R, Indanthrenbraun R** (Bayer) (VI), mit orangefarbener Küpe,

**Algolgelb R, Indanthrengelb SK** (Bayer) (VII), mit violetter Küpe[4]),

**Algolbrillantorange FR, Indanthrenorange RRK** (Bayer) (VIII), mit orangefarbener Küpe,

**Algolbordeaux 2 B** (Bayer) (IX), mit roter Küpe.

Es folgen *hydroxylhaltige Verbindungen*, die sich zum Teil besonders gut durch Hydroxylierung der Benzoylamino-anthrachinone bereits unter sehr milden Bedingungen gewinnen lassen.

**Algolrosa R** (Bayer) (X), mit gelbroter Küpe; auch durch Hydroxylierung des Algolgelbs WG erhältlich.

**Algolscharlach G** (Bayer) (XI), mit gelbroter Küpe.

**Algolrot FF, R, Algolbrillantrot 2 B** (Bayer) (XII), mit rotbrauner Küpe, entsteht auch bei der Hydroxylierung des Algolgelbs R[5]).

**Algolbrillantviolett 2 B, Indanthrenbrillantviolett BBK** (Bayer) (XIII), mit rotbrauner Küpe.

**Indanthrenbrillantviolett RK** (Bayer) (XIV), mit rotbrauner Küpe.

**Algolviolett B** (Bayer) (XV), mit rotbrauner Küpe, kann durch Hydroxylierung des Algolgelbs WG dargestellt werden.

*Succinylderivate.*

**Algolgelb 3 G** (Bayer) (XVI), mit gelbroter Küpe[6]).

**Algolbrillantviolett R** (Bayer) (XVII), mit braunroter Küpe[7]).

*Harnstoffe.*

**Helindongelb 3 GN** (Höchst) (XVIII), mit orangebrauner Küpe, kann direkt aus 2-Amino-anthrachinon und Phosgen in zwei Phasen der Reaktion erhalten werden, zum Schluß bei hoher Temperatur[8]). Die gelben Färbungen werden mit Alkali braun bis violett, während der freie Farbstoff von Alkali nicht verändert wird. Er erfährt also auf der Faser eine Reaktivierung.

**Helindonbraun 3 GN** (Höchst) (XIX), mit rotbrauner Küpe, aus 1 Mol 1,5-Diamino-anthrachinon und 2 Molen 2-Anthrachinonyl-harnstoffchlorid erhältlich[9]).

---

[1]) Bayer, D.R.P. 225232 (1908); Frdl. **9**, 1197.
[2]) Reverdin, Helv. **1**, 209 (1918).
[3]) Bayer, D.R.P. 216772 (1908); Frdl. **9**, 747.
[4]) Noelting und Wortmann, B. **39**, 638 (1906).
[5]) Bayer, D.R.P. 213500 (1908); Frdl. **9**, 747; 238488 (1910); Frdl. **10**, 646.
[6]) Bayer, D.R.P. 210019 (1908); Frdl. **9**, 750; 212436 (1908); Frdl. **9**, 751.
[7]) Bayer, D.R.P. 223510 (1908); Frdl. **10**, 641.
[8]) Höchst, D.R.P. 232739 (1909); Frdl. **10**, 659. — Vgl. Gebhard, J. pr. [2] **84**, 625 (1911). [9]) Höchst, D.R.P. 236375 (1909); Frdl. **9**, 662.

## Tabelle 46. Amino-anthrachinone.

| Stellung der Amino-gruppen | Schmelz-punkt | Schmelzpunkt d. Acetyl-derivates | Schmelzpunkt d. Benzoyl-derivates | Farbe | Bildung und Darstellung[1]) | Autor |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 245° | — | — | | — | Braß und Ziegler, B. 58, 755 |
| | 241° | 202° | | orangerot | 1 | Roemer, B. 15, 1790 |
| | 242—243° (korr.) | 215° (korr.) | | | 5 | Graebe u. Blumenfeld, B. 30, 1116 |
| | 252—253° (korr.) | | | | 1 | Beisler u. Jones, Am. Soc. 44, 2296 |
| 2 | 302° | 257° | — | orangegelb | 2 | v. Perger, B. 12, 1566 |
| | | 263° | | | 6 | Liebermann u. Bollert, B. 15, 229 |
| 1,2 | 297—298° | — | 355° | violettrot | 1 aus 1-Nitro-2-amino-a. | Terres, B. 46, 1639 |
| | 303—304° (korr.) | | | | 1 | Ullmann u. Medenwald, B. 46, 1798 |
| 1,3 | 290° | — | 300° | rot | 3 | Battegay u. Claudin, Bl. Mulh. 87, 71 |
| 1,4 | 268° | 271° | — | violett | 1 aus 1-Nitro-4-amino-a. | Bayer, D.R.P. 135561. — Noelting u. Wortmann, B. 39, 637 |
| 1,5 | 319° | 317° | > 350° | rot | 1 aus 1,5-Dinitro-a. | Noelting u. Wortmann, B. 39, 637 |
| 1,6 | 292° | 295° | 275° | rot | 2 + 4 aus 1-Nitro-a.-6-sulfosäure | Battegay u. Claudin, Bl. Mulh. 87, 71 |
| | | | | | 1 aus 1,6-Dinitro-a. | Eckert, M. 35, 289 |
| 1,7 | 290° | 283° | 325° | rot | 2 + 4 aus 1-Nitro-a.-7-sulfosäure | Battegay u. Claudin, Bl. Mulh. 87, 71 |
| 1,8 | 262° | 284° | 324° | rot | 1 aus 1,8-Dinitro-a. | Noelting u. Wortmann, B. 39, 637 |
| 2,3 | > 320° | — | 315° | braunrot | 1 aus 3-Nitro-2-amino-a. | Scholl u. Kačer, B. 37, 4531 |
| 2,6 | 310—320° | — | 300° | rotbraun | 2 aus A.-2,6-disulfosäure | Bayer, D.R.P. 135634 |
| 2,7 | > 330° | > 350° | 300° | orange | 1 aus 2,7-Dinitro-a. | Noelting u. Wortmann, B. 39, 637 |
| 1,2,3 | > 330° | — | — | rotbraun | 1 aus 1,3-Dinitro-2-amino-a. | Scholl, B. 37, 4427 |
| | 325° (Zers.) | — | — | | | Scholl u. Tritsch, M. 32, 1043 |
| 1,2,4 | > 300° | — | — | blaurot | 1 aus 2,4-Dinitro-1-amino-a. | Terres, M. 41, 603 |
| 1,4,5,8 | 332° | > 330° | — | rotbraun | 1 aus 4,8-Dinitro-1,5-diamino-a. | Noelting u. Wortmann, B. 39, 637 |
| | | | | | | Bayer, D.R.P. 143804 |
| 1,2,5,6 | — | — | — | violett | 1 aus 1,5-Dinitro-2,6-bisazido-a. | Bayer, D.R.P. 337734 |

[1]) 1: Reduktion von Nitrogruppen. 2: Ersatz von Sulfogruppen. 3: Ersatz von Halogenatomen. 4: Ersatz von Nitrogruppen. 5: *Hofmann*scher Abbau. 6: Oxydation des Anthramins.

Tabelle 47.
**Amino-oxy-anthrachinone.**

| | Schmelzpunkt | Farbe | Farbe der Lösung in Alkali | Färbung auf Chrombeize | Autor |
|---|---|---|---|---|---|
| 1-Oxy-2-amino-anthrachinon („Alizarinamid") | 226—227° | rotbraun | blauviolett | — | Braß u. Ziegler, B. **58**, 755. — Liebermann, A. **183**, 207. — Scholl u. Parthey, B. **39**, 1201 |
| | 257—258° | | | | Kopetschni, D.R.P. 401727 |
| 1-Oxy-3-amino-anthrachinon („Purpuroxanthinamid"?) | > 310° | gelb | — | — | Scholl, B. **37**, 4436. — Liebermann, A. **183**, 217 |
| 1-Oxy-4-amino-anthrachinon | 207—208° | rotviolett | violett | — | Wacker, B. **35**, 3923 |
| | 208° | | | | Braß u. Ziegler, B. **58**, 763 |
| | 215° | | | | Ullmann u. Conzetti, B. **53**, 834 |
| 1-Oxy-5-amino-anthrachinon | 215—216° | dunkelrot | gelbrot | — | Wacker, B. **35**, 3925 |
| | 210° | | | | Höchst, D.R.P. 148875 |
| 1-Oxy-8-amino-anthrachinon | 214—215° | rotbraun | blutrot | — | Wacker, B. **35**, 3923 |
| | 230° | | | | Höchst, D.R.P. 148875. — Schrobsdorff, B. **36**, 2936 |
| 1-Oxy-4,5-diamino-anthrachinon | — | — | — | — | Bayer, D.R.P. 104282 |
| 1,2-Dioxy-3-amino-anthrachinon (Alizarinmarron) | > 300° | rot | blau | braun | Schunck u. Roemer, B. **12**, 588. — Roemer, B. **18**, 1666 |
| 1,2-Dioxy-4-amino-anthrachinon (Alizaringranat) | — | braun | blau | — | Höchst, D.R.P. 66811 |
| 1,3-Dioxy-4-amino-anthrachinon („Purpurinamid") | — | braun | rot | — | Liebermann, A. **183**, 212 |
| 1,5-Dioxy-4,8-diamino-anthrachinon | — | blauviolett | violett | blauviolett | Bayer, DRP. 81694. — R. E. Schmidt u. Gattermann, B. **29**, 2937 |
| 1,8-Dioxy-3-amino-anthrachinon | 258° | zinnoberrot | rot | — | Oesterle, Schweiz. Wochenschr. |
| 1,8-Dioxy-4-amino-anthrachinon (?) | — | dunkelviolett | rot | — | Wacker, B. **35**, 3927 |
| 1,8-Dioxy-4,5-diamino-anthrachinon | — | dunkelviolett | — | grünlichblau | Bayer, D.R.P. 100138 |
| 1,3,5,7-Tetraoxy-4,8-diamino-anthrachinon | — | braunschwarz | rotviolett | blau | Höchst, D.R.P 81741 |
| 1,3,5,7-Tetraoxy-2,4,6,8-tetra-amino-anthrachinon | — | dunkel | — | blau | Höchst, D.R.P. 72552 |

Tabelle 48. **Amino-anthrachinon-sulfosäuren.**

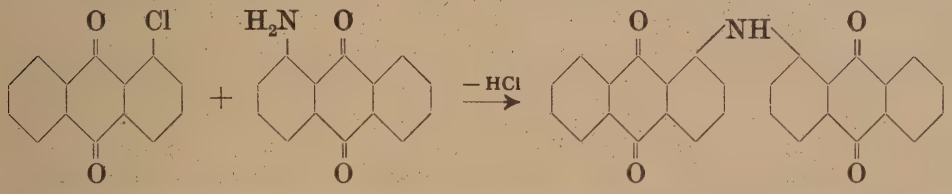
| | Darstellung | Autor |
|---|---|---|
| 1-Amino-anthrachinon-2-sulfosäure | Kernsynthese | Agfa, D.R.P. 281010 |
| 1-Amino-anthrachinon-5-sulfosäure | Reduktion der Nitro-sulfosäure | Schmidt, B. **37**, 71 |
| 1-Amino-anthrachinon-6-sulfosäure („α-Amino-anthrachinon-sulfosäure") | Reduktion der Nitro-sulfosäure | Claus, B. **15**, 1519 |
| 1-Amino-anthrachinon-7-sulfosäure („β-Amino-anthrachinon-sulfosäure") | Reduktion der Nitro-sulfosäure | Claus, B. **15**, 1519 |
| 1-Amino-anthrachinon-8-sulfosäure | Reduktion der Nitro-sulfosäure | Schmidt, B. **37**, 71 |
| 2-Amino-anthrachinon-3-sulfosäure | Kernsynthese | Agfa, D.R.P. 281010 |
| 1,4-Diamino-anthrachinon-6-sulfosäure | aus Dichlor-a.-sulfosäure | Agfa, D.R.P. 293100 |
| 1,5-Diamino-anthrachinon-2-sulfosäure | Sulfieren des 1,5-Diamins | v. Perger, J. pr. [2] **19**, 213 |
| 1,5-Diamino-anthrachinon-2,6-disulfosäure | Sulfieren des 1,5-Diamins | v. Perger, J. pr. [2] **19**, 213 |

## 18. Anthrimide.

(Dianthrimide = Dianthrachinonylamine und Trianthrimide = Dianthrachinonyl-diamino-anthrachinone).

### a) Darstellung.

Als Darstellungsmethode kommt praktisch nur die *Kondensation eines Halogen- und eines Amino-anthrachinons* in Frage, ausgeführt in der für ähnliche Fälle üblichen Weise, also durch Erhitzen in Naphthalin oder Nitrobenzol, unter Zusatz säurebindender Mittel wie Alkalicarbonat oder -acetat und (anscheinend unerläßlich) etwas Kupfer oder Kupfersalz als Katalysator[1]):




Wie vorauszusehen, nimmt die Schwierigkeit der Kondensation zu, je mehr β-ständige Gruppen in Reaktion treten müssen, und es ist für das gute Gelingen der Kondensation durchaus nicht gleichgültig, welche von den an sich geeigneten Komponenten angewandt werden.

Zwei α-Derivate reagieren mit großer Leichtigkeit miteinander, z. B. 1-Chlor-anthrachinon mit 1-Amino-anthrachinon nicht schwerer als mit

[1]) Bayer, D.R.P. 162824 (1903); Frdl. **8**, 363; 174699 (1905); Frdl. **8**, 365; 194253 (1906); Frdl. **9**, 758; 208162 (1908); Frdl. **9**, 762; 216668 (1908); Frdl. **9**, 763; 220581 (1909); Frdl. **9**, 764; 230052 (1910); Frdl. **10**, 634; 240276 (1910); Frdl. **10**, 696. — Bad., D.R.P. 176956 (1905); Frdl. **8**, 368; 184905 (1906); Frdl. **8**, 367; 197554 (1907); Frdl. **9**, 765; 206717 (1908); Frdl. **9**, 767; 212470 (1908); Frdl. **9**, 768; 216280 (1908); Frdl. **9**, 770; 217395 (1907); Frdl. **9**, 772; 217396 (1907); Frdl. **9**, 772; 218161 (1907); Frdl. **9**, 773; 279867 (1913); Frdl. **12**, 445. — Höchst, 257811 (1909); Frdl. **11**, 613. — Ullmann und Billig, A. **381**, 17 (1911). — Frey, B. **45**, 1363 (1912). — Ullmann und Dasgupta, B. **47**, 564 (1914). — Eckert und Steiner, M. **35**, 1129 (1914). — Ullmann und Eiser, B. **49**, 2162 (1916).

Anilin[1]). Sollen ein α- und ein β-Derivat verschweißt werden, so ist am besten, das β-Halogen-anthrachinon mit dem α-Amino-anthrachinon zu kondensieren und nicht umgekehrt[2]). Immerhin geht auch dann noch die Reaktion schwerer als bei der Darstellung eines 1,1′-Dianthrachinonylamins vor sich, und 2,2′-Dianthrachinonylamin bildet sich so schwer, daß als Ausgangsmaterial am besten 2-Jod-anthrachinon genommen wird[3]). Um das Dianthrimid aus 2-Chloranthrachinon zu erhalten, muß man dieses ohne Lösungsmittel mit 2-Aminoanthrachinon auf ca. 300° zusammen mit einem säurebindenden Mittel erhitzen; ein Katalysator erweist sich dann sogar als überflüssig[4]).

Die Zahl der möglichen Anthrimide wächst bedeutend an durch den Umstand, daß auch Diamino- und Dihalogen-anthrachinone mit zwei Molekülen eines Halogen- bzw. Amino-anthrachinons kondensiert werden können, wobei die *Trianthrimide* oder Dianthrachinonyl-diamino-anthrachinone entstehen[5]). Auch Verbindungen, die man allenfalls als Tetraanthrimide bezeichnen könnte, sind dargestellt worden[6]); bei ihnen sind jedoch zwei von den Anthrachinonkernen nicht durch Stickstoff verknüpft, sondern direkt miteinander verbunden (Typus X). Ein wahres *Tetraanthrimid* (Typus IX) entsteht z. B. aus 4,4′-Diamino-1,1′-dianthrimid und zwei Molen 1-Chlor-anthrachinon[7]).

Weitere, praktisch unwichtige Darstellungsweisen beruhen auf der Kondensation eines Nitro-anthrachinons (nur α-Derivate) mit Amino-anthrachinonen[8]), ferner auf der Kondensation einer Anthrachinon-sulfosäure (α- und β-Derivate) mit Amino-anthrachinonen[9]). Für die schwerer zugänglichen β,β′-Dianthrachinonylamine ist als Darstellungsweise vorgeschlagen worden, die Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf ein Anthrachinon-β-diazoniumsalz in einem hochsiedenden Lösungsmittel zu erhitzen[10]).

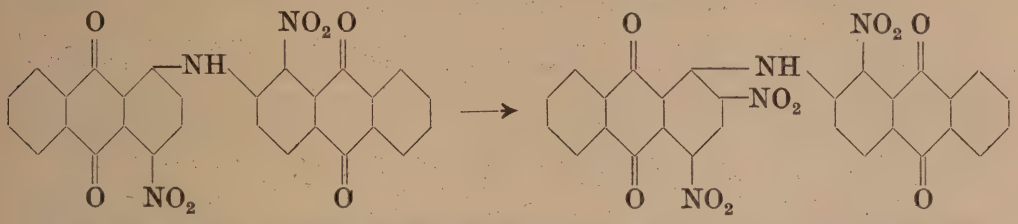
Eine große Zahl von Derivaten der Anthrimide sind teils durch Kondensation substituierter Halogen- und Amino-anthrachinone, teils durch Einführung von Substituenten in die Anthrimide durch Hydroxylierung, Nitrierung usw. dargestellt worden. Sie besitzen zum Teil wegen der Wirkung der Substituenten als Auxochrome praktisches und auch theoretisches Interesse.

*Nitroderivate.* 1,1′-Dianthrimid wird mit berechneten Mengen Salpeterschwefelsäure unter Borsäurezusatz in jedem Anthrachinonkern in *p*-Stellung zur Iminogruppe nitriert. Dasselbe 4,4′-Dinitro-1,1′-dianthrimid wird dementsprechend durch Kondensation von 1-Chlor-4-nitro-anthrachinon mit 1-Amino-4-nitro-anthrachinon erhalten. Auch ein Tetranitroderivat ist durch Nitrierung dargestellt worden[11]).

Bei der Nitrierung des 1,2′-Dianthrimids treten zunächst gleichfalls zwei Nitrogruppen ein, im β-Anthrachinonylrest in 1-Stellung, im

[1]) Bayer, D.R.P. 162824 (1903); Frdl. 8, 363. — Ullmann und Billig, A. 381, 17 (1911). [2]) Bayer, D.R.P. 174699 (1905); Frdl. 8, 363.
[3]) Eckert und Steiner, M. 35, 1129 (1914).
[4]) Höchst, D.R.P. 257811 (1911); Frdl. 11, 613.
[5]) Bad., D.R.P. 184905 (1906); Frdl. 8, 367; 197554 (1907); Frdl. 9, 765; 206717 (1908); Frdl. 9, 767; 216280 (1908); Frdl. 9, 770.
[6]) Bayer, D.R.P. 230052 (1910); Frdl. 10, 634.
[7]) Höchst, D.R.P. 262788 (1911); Frdl. 11, 618.
[8]) Höchst, D.R.P. 201327 (1907); Frdl. 9, 774.
[9]) Höchst, D.R.P. 216083 (1907); Frdl. 9, 775.
[10]) Höchst, D.R.P. 308666 (1916); Frdl. 13, 404.
[11]) Bayer, D.R.P. 213501 (1908); Frdl. 9, 781. — Höchst, D.R.P. 254186 (1911); Frdl. 11, 614. — Eckert und Steiner, M. 35, 1129 (1914).

α-Anthrachinonylrest in 4-Stellung. Es entsteht also 4,1′-Dinitro-1,2′-dianthrimid, das weiterhin 2,4,1′-Trinitro-1,2′-dianthrimid liefert[1]):

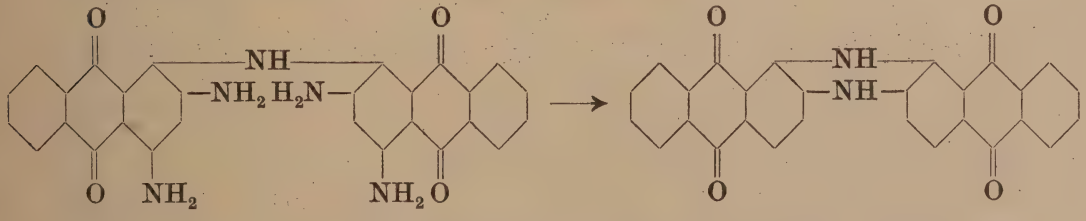


*Oxyderivate* wurden durch direkte Einführung der Hydroxylgruppen vermittels Nitrosylschwefelsäure in Gegenwart von Borsäure erhalten[2]). Oxyderivate entstehen auch aus Nitroderivaten durch Reduktion mit siedendem Natriumstannit; es findet diese Reaktion aber nur bei α-ständigen Nitrogruppen statt[3]). So liefert 4,4′-Dinitro-1,1′-dianthrimid 4,4′-Dioxy-1,1′-dianthrimid; die Tetranitroverbindung jedoch, da sie zwei β-ständige Nitrogruppen enthält, liefert 4,4-Dioxy-2,2′-diamino-1,1′-dianthrimid. Ebenso gehen bei dieser Reduktionsweise 4,1′-Dinitro- und 2,4,1′-Trinitro-1,2′-dianthrimid in 4,1′-Dioxy- bzw. 4,1′-Dioxy-2-amino-1,2′-diantrimid über.

Eine ganze Reihe von Oxy- und Alkoxy-anthrimiden sind ferner durch Kondensation von Halogen-oxy-anthrachinonen mit Amino-anthrachinonen oder von Amino-oxy-anthrachinonen mit Halogen-anthrachinonen dargestellt worden[4]).

Der Ersatz negativer Gruppen durch Alkoxygruppen, der durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° bewirkt wird, geht trotz der Schwerlöslichkeit der Verbindungen und der Größe ihrer Moleküle recht glatt vonstatten[5]).

*Aminoderivate.* Will man Amino-anthrimide aus den Nitroderivaten durch Reduktion erhalten, so muß man entweder in saurer Lösung oder mit Natriumsulfid reduzieren[6]). Es entstehen dann in allen den oben erwähnten Fällen, bei denen Nitrogruppen durch Hydroxyle ersetzt werden, Di-, Tri- und Tetraaminoverbindungen, zum mindesten intermediär. In einigen Fällen können diese Aminoderivate jedoch unter Abspaltung von Ammoniak sofort Dihydro-azine geben[7]):



[1]) Bayer, D.R.P. 178129 (1905); Frdl. **8**, 365. — Bad., D.R.P. 186465 (1906); Frdl. **9**, 779. — Eckert und Steiner, M. **35**, 1129 (1914).

[2]) Höchst, D.R.P. 249938 (1910); Frdl. **10**, 635.

[3]) Eckert und Steiner, M. **35**, 1129 (1914).

[4]) Bayer, D.R.P. 162824 (1903); Frdl. **8**, 363; 208162 (1908); Frdl. **9**, 762; 216668 (1908); Frdl. **9**, 763. — Bad., D.R.P. 212470 (1908); Frdl. **9**, 768; 216280 (1908); Frdl. **9**, 770. — Eckert und Steiner, M. **35**, 1129 (1914).

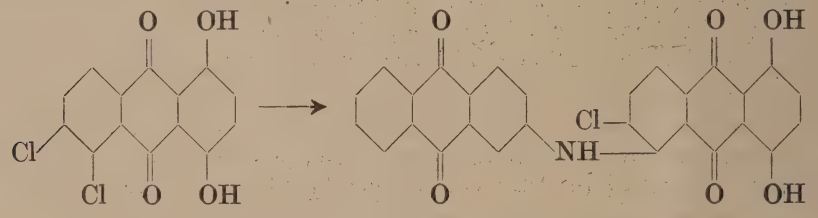
[5]) Bayer, D.R.P. 232262 (1909); Frdl. **10**, 636.

[6]) Eckert und Steiner, M. **35**, 1129 (1914). — Höchst, D.R.P. 255822 (1911) Frdl. **11**, 615. — Bayer, D.R.P. 414865 (1922).

[7]) Eckert und Steiner, M. **35**, 1129 (1914). — Bayer, D.R.P. 178129 (1905) Frdl. **8**, 365.

Benzoylamino-anthrimide hat man sowohl durch Benzoylieren der Amino-anthrimide[1]) gewonnen, als auch durch Kondensation von Halogen-anthrachinonen mit Amino-anthrachinonen, von denen entweder die ersteren oder die letzteren noch Benzoylaminogruppen enthielten[2]). Ähnliches gilt für Arylamino-anthrimide[3]). Es können aber auch nichtacylierte *o*-Halogen-amino-anthrachinone mit Amino-anthrachinonen kondensiert werden, wobei das Halogen-anthrachinon unter geeigneten Bedingungen anscheinend nur zum Teil mit sich selbst reagiert[4]).

*Halogenderivate* werden allgemein durch Verwendung bestimmter Poly-halogen-anthrachinone oder Halogen-amino-anthrachinone bei der Synthese der Anthrimide dargestellt[5]). Dabei dürfen natürlich nur äquimolekulare Mengen zur Kondensation gebracht werden, weil sonst mehrere Halogen-atome in Reaktion treten. Es können übrigens nicht beliebige Halogenatome durch Anthrachinonylaminreste ersetzt werden; 1,3-Dibrom-anthrachinon ließ sich zwar mit zwei Molekülen 1-Amino-anthrachinon kondensieren[6]), im 5,6-Dichlor-chinizarin konnte jedoch nur ein Chloratom durch einen Anthra-chinonylaminrest vertauscht werden[7]):




Verbindungen, die zum Teil den Charakter von Küpenfarbstoffen besitzen und wohl *Carbazole* sind oder enthalten, gehen aus Anthrimiden bei der Behandlung mit Kondensationsmitteln wie Ätzalkalien[8]), Aluminiumchlorid[9]), Ferrichlorid und Zinkchlorid[10]) hervor (vgl. S. 625).

### b) Farbstoffe.

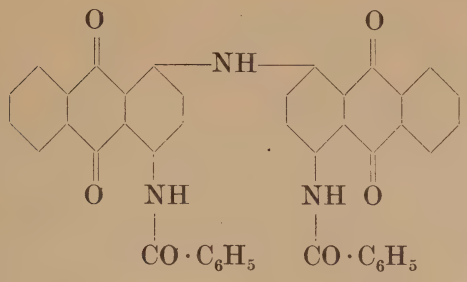
(Vgl. die Übersicht auf S. 469, 470.)

**Algolorange R** (Bayer) (III) ist das einzige praktisch wichtige von den unsubstituierten Dianthrimiden[11]). Es färbt aus roter Küpe in orangefarbigen Tönen. 1,1′-Dianthrimid (I) färbt nicht.

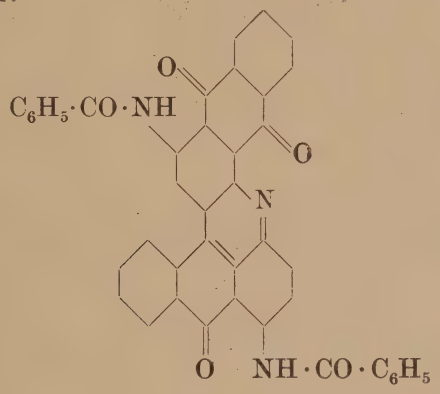
**Algoloiiv R, Indanthrenoliv R** (Bayer) entsteht durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf 4,4′-Dibenzoyldiamino-1,1′-dianthrimid[12]):

---

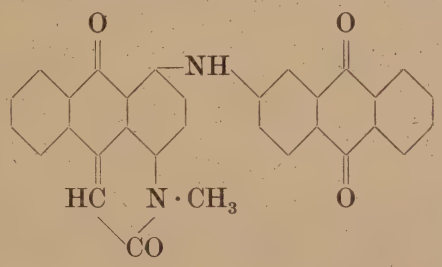
[1]) Bayer, D.R.P. 227104 (1908); Frdl. **10**, 643; 228992 (1909); Frdl. **10**, 644.
[2]) Bayer, D.R.P. 220581 (1909); Frdl. **9**, 764.
[3]) Cassella, D.R.P. 267414 (1912); Frdl. **11**, 631. — Eckert und Steiner, M. **35**, 1129 (1914).
[4]) Bayer, D.R.P. 240276 (1910); Frdl. **10**, 696. — Vgl. Bad., D.R.P. 176956 (1905); Frdl. **8**, 368. [5]) Bayer, D.R.P. 208162 (1908); Frdl. **9**, 761.
[6]) Ullmann und Eiser, B. **49**, 2162 (1916). [7]) Frey, B. **45**, 1363 (1912).
[8]) Bayer, D.R.P. 208969 (1908); Frdl. **9**, 776; 230407 (1909); Frdl. **10**, 639.
[9]) Höchst, D.R.P. 240080 (1910); Frdl. **10**, 639.
[10]) Höchst, D.R.P. 251021 (1911); Frdl. **11**, 616; 251350 (1911); Frdl. **11**, 618; vgl. 267833 (1912); Frdl. **11**, 619.
[11]) Bayer, D.R.P. 174699 (1905); Frdl. **8**, 365.
[12]) Bayer, D.R.P. 220581 (1909); Frdl. **9**, 764.



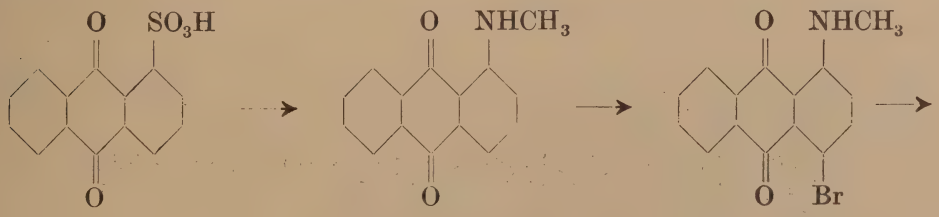
Es färbt aus dunkelbrauner Küpe grauoliv. Vielleicht ist es als ein Coeramidonin aufzufassen:



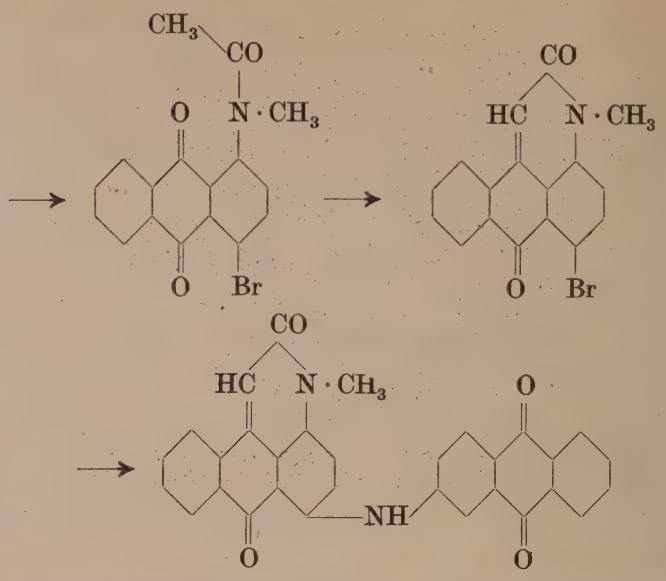
**Algolrot B** (Bayer), gleichzeitig ein Anthrapyridonderivat:



war der erste rote Küpenfarbstoff der Anthrachinonreihe[1]). Sehr wertvoll als Farbstoff. Es wird aus dem 4-Bromderivat des entsprechenden Pyridons und 2-Amino-anthrachinon gewonnen:



[1]) Bayer, D.R.P. 194253 (1906); Frdl. 9, 758.

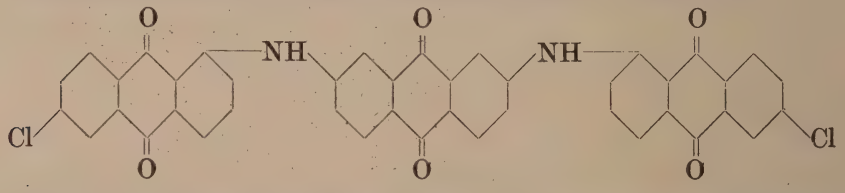


**Indanthrenbordeaux B** (Bad.) (VI), aus 1 Mol 1,5-Diamino-anthrachinon und 2 Molen 2-Chlor-anthrachinon zu erhalten[1]), ferner

**Indanthrenrot G** (Bad.) (VII), aus 1 Mol 2,6-Dichlor-anthrachinon und 2 Molen 1-Amino-anthrachinon[2]), schließlich

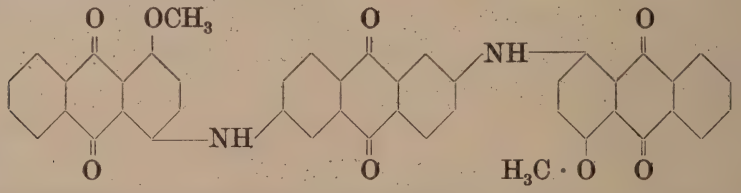
**Indanthrenrot R** (Bad.) (VIII), aus 1 Mol 2,7-Dichlor-anthrachinon und 2 Molen 1-Amino-anthrachinon darzustellen[3]), färben aus orangeroter bis roter Küpe in echten roten Tönen. Derivate der letztgenannten Farbstoffe sind die beiden folgenden:

**Indanthrenbordeaux B extra, Anthrabordeaux R** (Bad.)[4]):



aus 1 Mol 2,7-Dichlor-anthrachinon und 2 Molen 1-Amino-6-chlor-anthrachinon. Es färbt aus gelbroter Küpe in bordeauxroten Tönen.

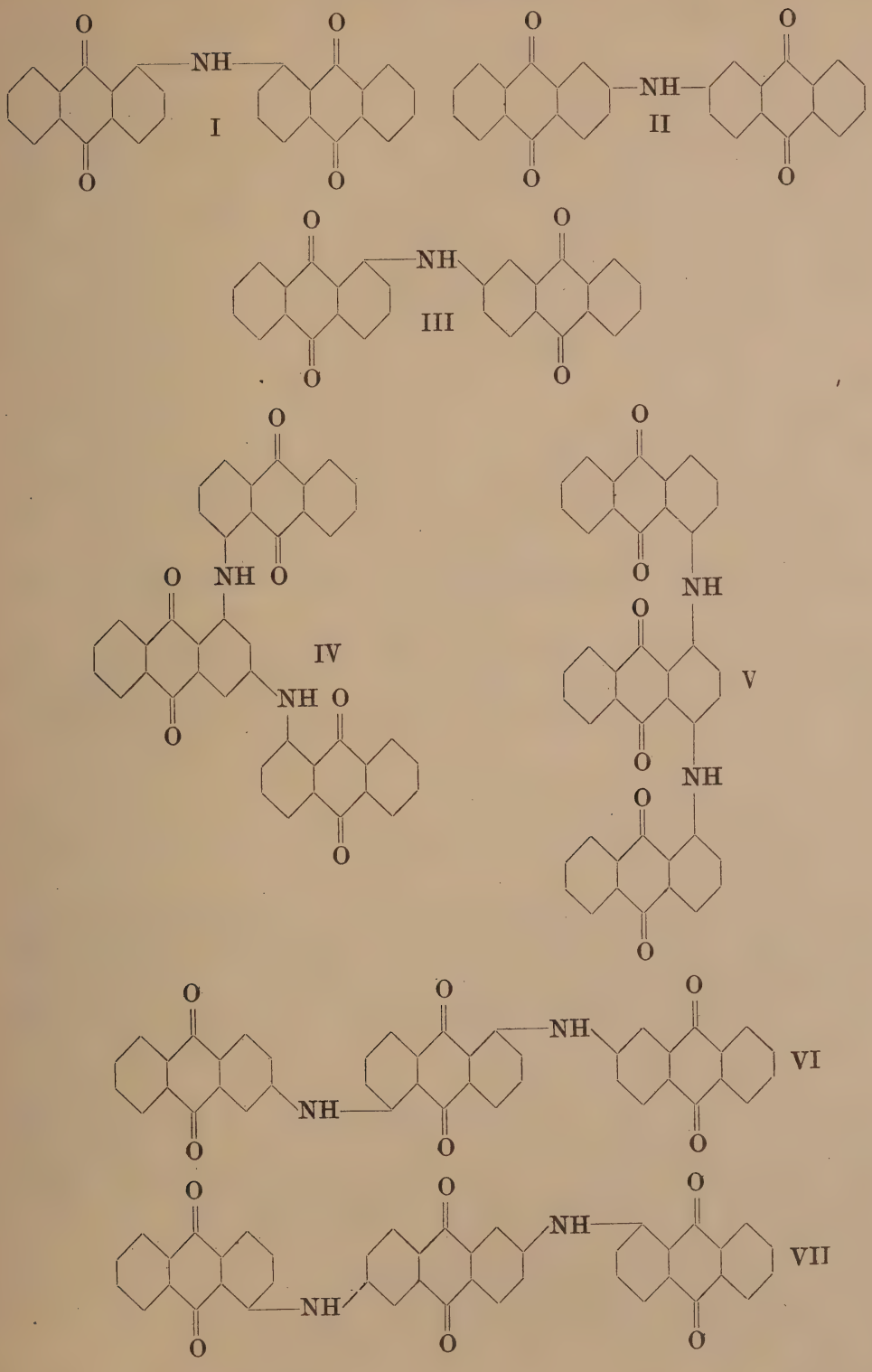
**Algolbordeaux 3 B** (Bayer)[5]):

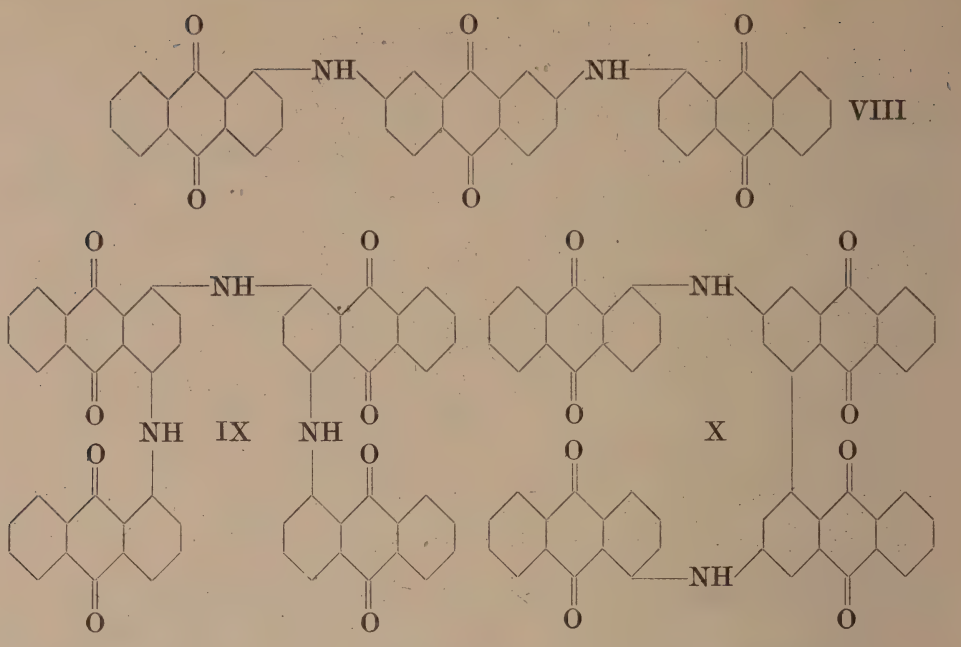


aus 1 Mol 2,6-Dichlor-anthrachinon und 2 Molen 1-Amino-4-methoxy-anthrachinon dargestellt, färbt bordeaux aus braunroter Küpe.

[1]) Bad., D.R.P. 162824 (1903); Frdl. 8, 363; 184905 (1906); Frdl. 8, 367.
[2]) Bad., D.R.P. 197554 (1907); Frdl. 9, 765.
[3]) Bad., D.R.P. 197554 (1907); Frdl. 9, 765.
[4]) Bad., D.R.P. 206717 (1908); Frdl. 9, 767.
[5]) Bayer, D.R.P. 216668 (1908); Frdl. 9, 763.

**Typen der Anthrimide.**






## 19. Halogen-amino-anthrachinone und ihre Sulfosäuren.

### a) Darstellung.

Wenn man die verschiedenen Möglichkeiten, Halogen- und Aminogruppen in das Anthrachinon einzuführen, kombiniert, so ergibt sich für die Halogen-amino-anthrachinone eine ziemlich große Zahl von Darstellungsweisen, die aber zumeist praktisch gar nicht in Frage kommen. Als wichtigere seien nur genannt:

1. *Halogenierung von Amino-anthrachinonen*, die Methode, die in den allermeisten Fällen zur Anwendung kommt.
2. *Partieller Ersatz von Halogen* in Polyhalogen-anthrachinonen durch Aminreste.

**1.** Man chloriert Amino-anthrachinone mit Sulfurylchlorid, mit Chlor in organischen Mitteln, mit naszentem Chlor in wäßriger Suspension oder mit wäßriger unterchloriger Säure[1]); zu Bromierungen dienen Bromdämpfe und Brom in wäßriger oder organischer Lösung (Eisessig, Nitrobenzol). Ganz im Gegensatz zu Anthrachinon werden die Amino-anthrachinone sehr leicht halogeniert.

*Sulfurylchlorid* ist ein bequemes Chlorierungsmittel, das in einfacher und glatter Weise Mono- und Diamino-anthrachinone schon bei Wasserbadtemperatur zu chlorieren gestattet. Aus 2,6-Diamino-anthrachinon wurde damit ein Dichlorderivat, aus 1,5- und 1,8-Diamino-anthrachinon wurden Tetrachlorderivate erhalten[2]). Auch 2,2′-Dianthrachinonyl-harnstoff wurde so chloriert[3]), desgleichen 2-Acylamino-anthrachinone[4]).

[1]) Höchst, D.R.P. 224073 (1909); Frdl. **10**, 580.
[2]) Bad., D.R.P. 158951 (1903); Frdl. **8**, 277.
[3]) Höchst, D.R.P. 240192 (1909); Frdl. **10**, 675.
[4]) Kopetschni, D.R.P. 376471 (1920); Frdl. **14**, 848.

*Bromdämpfe* werden von Amino-anthrachinonen rasch aufgenommen, und es ist eine durchaus brauchbare Methode der Bromierung, das in dünner Schicht ausgebreitete Amino-anthrachinon und in einer Schale befindliches Brom unter einer Glasglocke sich selbst zu überlassen[1]).

*Gelöste Halogene* können in *wäßriger* Lösung sowie in *nichtwäßrigen* Medien unter Ausschluß von Wasser zur Anwendung gebracht werden. Läßt man Halogene auf Amino-anthrachinon-sulfosäuren einwirken, so wird das Ergebnis in den beiden Anwendungsformen ein verschiedenes sein[2]): in wäßriger Lösung wird im allgemeinen Ersatz der Sulfogruppe durch Halogen erfolgen, während bei der zweiten Methode die Sulfogruppe im Molekül verbleiben wird. Von der Wahl des Lösungsmittels hängt es auch ab, ob gewisse Amino-oxy-anthrachinone beim Bromieren nebenher ihre Aminogruppe gegen Hydroxyl austauschen oder nicht[3]). Als organische Medien für die Halogenierung kommen besonders Eisessig und Nitrobenzol in Frage.

Bei der Halogenierung der Amino-anthrachinone entstehen vielfach Produkte, die aktives, also an Stickstoff gebundenes Halogen enthalten[4]). Ob und in welchen Fällen es sich, wenigstens bei den Bromderivaten, um wirkliche Halogenylverbindungen, also am Stickstoff halogenierte Körper oder um Perbromide handelt, muß dahingestellt bleiben. Für die Perbromid-Struktur des Körpers, den Scholl und Berblinger[5]) aus 1,5-Diamino-anthrachinon durch Einwirkung trockenen Broms erhielten, spricht der Umstand, daß das locker gebundene Brom schon im Vakuum entwich. Mit Bisulfiten konnte gleichfalls das aktive Brom entfernt werden, und auch Wasser zersetzte die Verbindung, wobei jedoch das Brom in den Kern abwanderte. Die Perbromide aus Dialkylamino-anthrachinonen sind dagegen stabilere Verbindungen, die in wäßriger Lösung aus den Chlorhydraten und Brom entstehen[6]).

Die Kernhalogenierung verläuft bei $\alpha$-Amino-anthrachinonen in der Regel so, daß zunächst die *o*-Stellung besetzt wird, während das zweite eintretende Halogenatom die *p*-Stellung einnimmt. Bei Aryl- und Acylamino-anthrachinonen treten die Halogene aber gerade in umgekehrter Reihenfolge ein. Im Molekül der $\beta$-Amino-anthrachinone wird in erster Linie die der Aminogruppe benachbarte $\beta$-Stellung eingenommen, danach die der Aminogruppe benachbarte $\alpha$-Stellung. Wiederum umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der Halogenierung der $\beta$-Acylamino-anthrachinone: hier wird zuerst die benachbarte $\alpha$-Stellung, dann erst, wenn überhaupt, die $\beta$-Stellung besetzt. Es ergibt sich also folgendes *Schema der Halogenierung*:

---

[1]) Bayer, D.R.P. 104901 (1898); Frdl. 5, 285. — Scholl und Berblinger, B. 37, 4180 (1904).

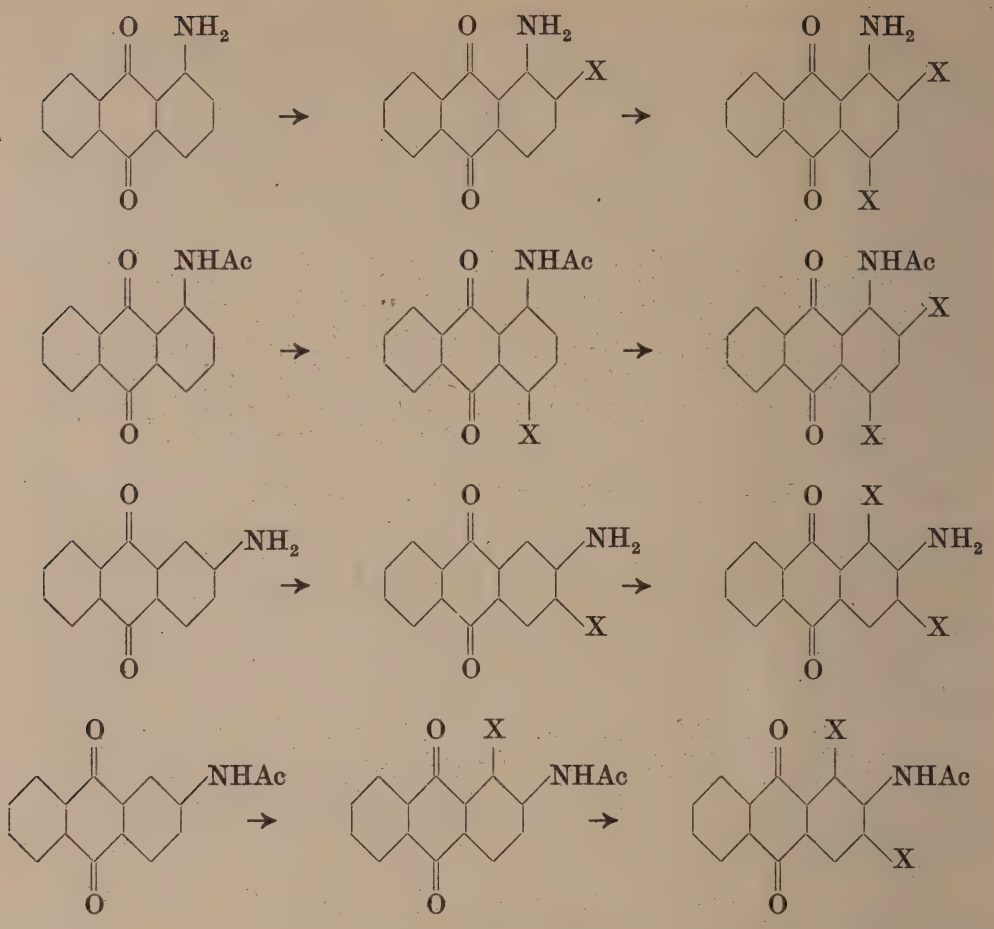
[2]) Z. B.: Bad., D.R.P. 114840 (1899); Frdl. 6, 320; 128196 (1899); Frdl. 6, 322. — Bayer, D.R.P. 126393 (1899); Frdl. 6, 326.

[3]) Bad., D.R.P. 126603 (1900); Frdl. 6, 327.

[4]) Z. B.: Bayer, D.R.P. 104901 (1898); Frdl. 5, 285; 115048 (1899); Frdl. 6, 325. — Bad., D.R.P. 106227 (1898); 5, 307.

[5]) Scholl und Berblinger, B. 37, 4180 (1904).

[6]) Bayer, D.R.P. 146691 (1900); Frdl. 7, 170.



*Verlauf der Halogenierung im einzelnen.*

**1-Amino-anthrachinon** gibt bei der Bromierung in Eisessig mit berechneter Menge Brom leicht 1-Amino-2-brom-anthrachinon[1]), bei weiterer Bromierung in Nitrobenzol bei 160° in guter Ausbeute 1-Amino-2,4-dibrom-anthrachinon[2]). Die Alkyl-, Aryl- und Acylderivate werden jedoch, wie erwähnt, in *p*-Stellung halogeniert[3]). Die erschöpfende Chlorierung des Chlorhydrates vom 1-Amino-anthrachinon[4]) führt zunächst zu einem stickstofffreien Dichinonderivat, dann unter Aufspaltung des Anthrachinonringsystems zu einer chlorierten Ketonsäure (Näheres siehe S. 255).

**1,5-Diamino-anthrachinon** gibt bei der Einwirkung trockenen Broms zunächst ein 2,6-Dibromderivat, welches aber außerdem am Stickstoff locker gebundenes Brom enthält, das mit Bisulfit entfernt werden kann. Beim Eintragen der Verbindung in Wasser wandert aber auch dieses locker gebundene

[1]) Bayer, D.R.P. 160169 (1904); Frdl. 8, 279.
[2]) Ullmann, B. 49, 2165 (1916).
[3]) Bayer, D.R.P. 146691 (1900); Frdl. 7, 170; 164791 (1901); Frdl. 8, 280. — Bad. D.R.P. 199758 (1907); Frdl. 9, 706.
[4]) Fries und Auffenberg, B., 53, 23 (1920).

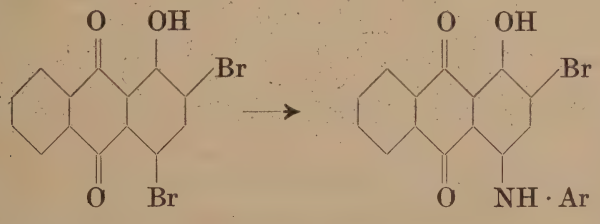
Brom in den Kern und es entsteht 2,4,6,8-Tetrabrom-1,5-diamino-anthrachinon[1]). Die Chlorierung führt zu stickstoff-freien Polychlorderivaten[2]).

**2-Amino-anthrachinon** ist leichter als das α-Isomere zu bromieren, so daß beim Bromieren in Wasser gleich das 1,3-Dibromderivat entsteht[3]). In organischen Mitteln wie Eisessig oder Nitrobenzol ist jedoch mit berechneter Menge Brom ohne weiteres das 2-Amino-3-brom-anthrachinon zu erhalten[4]). Die Chlorierung liefert 1,3-Dichlor-2-amino-anthrachinon. Im kleinen kann es gut in Eisessig oder Nitrobenzol dargestellt werden, im großen arbeitet man besser in wäßriger Suspension mit naszentem Chlor[5]). 2-Acetamino-anthrachinon liefert wie das α-Isomere ein abweichendes Ergebnis der Halogenierung; das Halogen tritt hier in α-Stellung ein[6]). Die erschöpfende Chlorierung des Chlorhydrates vom 2-Amino-anthrachinon[7]) verläuft vollkommen analog derjenigen des 1-Amino-anthrachinons (vgl. S. 255).

**2,6-Diamino-anthrachinon** wurde mit Sulfurylchlorid chloriert und lieferte dabei ein Dichlorderivat, wahrscheinlich 3,7-Dichlor-2,6-diamino-anthrachinon[8]).

Über weitere Halogenierungen möge die Literatur verglichen werden[9]).

**2.** Ein *partieller Ersatz von Halogenatomen durch Aminreste* läßt sich auf Grund der sehr verschiedenen Reaktivität α- und β-ständiger Halogenatome bequem durchführen. So gibt 2,4-Dibrom-1-oxy-anthrachinon mit einem Mol eines aromatischen Amins ein Brom-chinizarinblau[10]):




und entsprechend tauscht 2,4-Dibrom-1-amino-anthrachinon[11]) sowie die 5-Sulfosäure der letztgenannten Verbindung[12]) mit *p*-Toluidin nur das Brom in 4-Stellung aus. Nach der Toluolsulfamidmethode wurden 1-Amino-3-brom-anthrachinon und 1-Anilido-3-brom-anthrachinon aus 1,3-Dibrom-anthrachinon[13]), ferner 1,4-Diamino-2-brom-anthrachinon aus 1-Amino-2,4-dibrom-

---

[1]) Scholl und Berblinger, B. **37**, 4180 (1904).

[2]) Bad., D.R.P. 125094 (1899); Frdl. **6**, 313; 137074 (1901); Frdl. **7**, 165.

[3]) Scholl, B. **40**, 1701 (1907). — Junghans, A. **399**, 316 (1913); D.R.P. 273809 (1911); Frdl. **12**, 416.

[4]) Junghans, A. **399**, 316 (1913). [5]) Junghans, A. **399**, 322 (1913).

[6]) Bad., D.R.P. 199758 (1907); Frdl. **9**, 706. — Höchst, D.R.P. 224073 (1909); Frdl. **10**, 580. — Junghans, A. **399**, 316 (1913). — Kopetschni, D.R.P. 376471 (1920); Frdl. **14**, 848. [7]) Fries und Hartmann, B. **54**, 193 (1921).

[8]) Bad., D.R.P. 158951 (1905); Frdl. **8**, 277.

[9]) Bad., D.R.P. 113292 (1899); Frdl. **6**, 319; 114262 (1899); Frdl. **6**, 324; 114840 (1899); Frdl. **6**, 320; 120265 (1900); Frdl. **6**, 316; 128196 (1899); Frdl. **6**, 322; 138134 (1900); 138166 (1901); Frdl. **6**, 1305—1307. — Bayer, D.R.P. 126393 (1899); Frdl. **6**, 326. — Höchst, D.R.P. 142997 (1902); Frdl. **7**, 166.

[10]) Bayer, D.R.P. 127532 (1901); Frdl. **6**, 368.

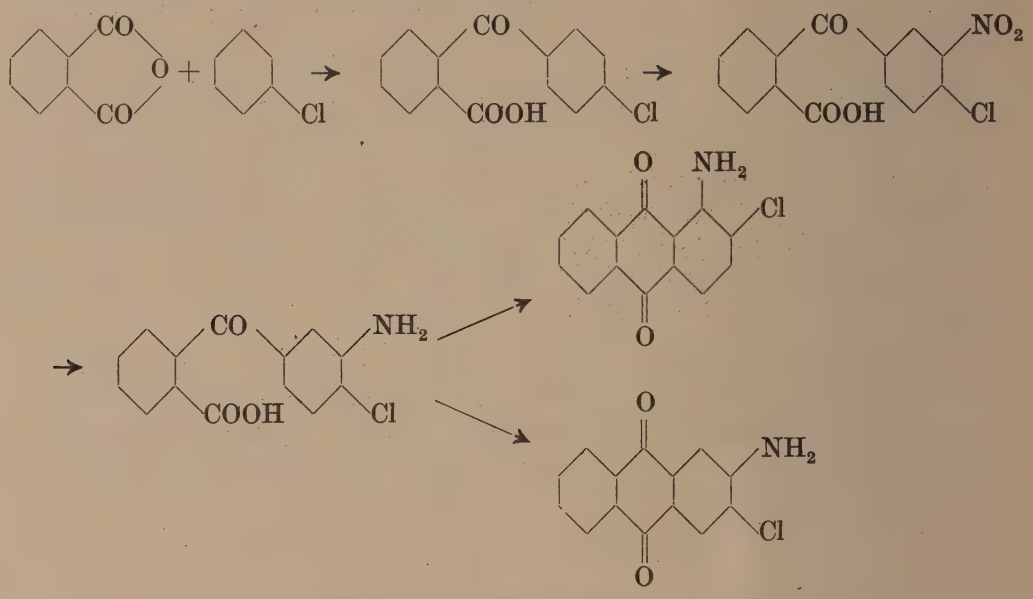
[11]) Bayer, D.R.P. 126392 (1899); Frdl. **6**, 360.

[12]) Höchst, D.R.P. 205214 (1908); Frdl. **9**, 728.

[13]) Ullmann und Eiser, B. **49**, 2157 (1916).

anthrachinon[1]) und 1,2-Diamino-3-brom-anthrachinon aus 1,3-Dibrom-2-amino-anthrachinon[2]) bequem erhalten.

Auf Beispiele anderweitiger Darstellungen von Halogen-amino-anthrachinonen sei wenigstens kurz hingewiesen[3]). Auf ein Beispiel für die Kernsynthese möge näher eingegangen werden:




Der Ringschluß verläuft ganz überwiegend (95 %) unter Bildung des 2,3-Derivates.

### b) Eigenschaften.

Bezüglich der allgemeinen physikalischen Eigenschaften ist nur zu bemerken, daß die Halogenatome, wie vielfach in der Anthrachinonchemie, die *Wasserlöslichkeit* erhöhen[4]).

Die Bromatome können in Amino-anthrachinonen leicht ihren Platz wechseln. Wenn man nämlich homonukleär bromierte $\alpha$- oder $\beta$-Amino-anthrachinone mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure erhitzt, so wandert das Brom stets nach der zur Aminogruppe *o*-ständigen $\beta$-Stelle, natürlich nur, sofern diese frei ist[5]). Ebensolche Wanderung begleitet nun auch die Abspaltung von Sulfogruppen bei Brom-amino-anthrachinon-sulfosäuren, und da die Sulfogruppen in diesen Verbindungen gerade die den Aminogruppen benachbarten $\beta$-Stellen innehaben, treten also die Bromatome an die Stellen, die vorher von den Sulfogruppen besetzt waren[6]). So ergibt sich folgendes Bild:

---

[1]) Ullmann und Eiser, B. **49**, 2165 (1916).

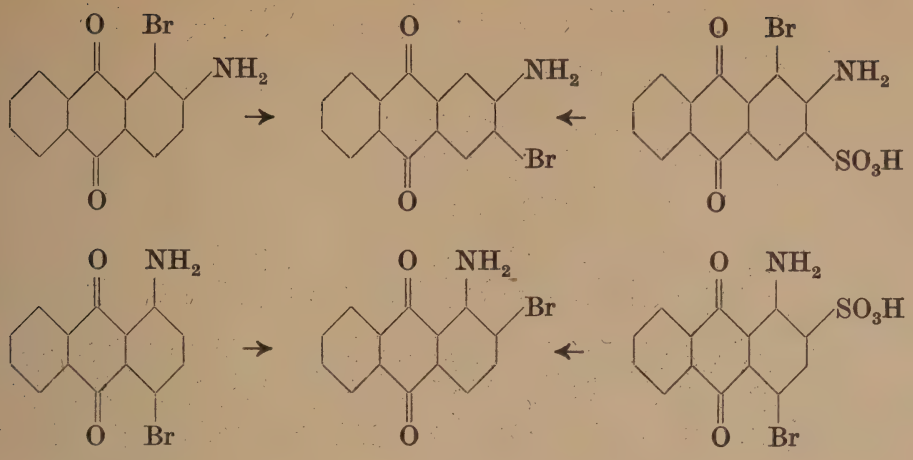
[2]) Ullmann und Junghans, A. **399**, 330 (1913).

[3]) Bayer, D.R.P. 102532 (1898); Frdl. **5**, 256; 114200 (1899); Frdl. **6**, 353. — Scholl und Krieger, B. **37**, 4683 (1905). — Ciba, D.R.P. 148110 (1903); Frdl. **7**, 192.

[4]) Z. B.: Bayer, D.R.P. 102532 (1898); Frdl. **5**, 256.

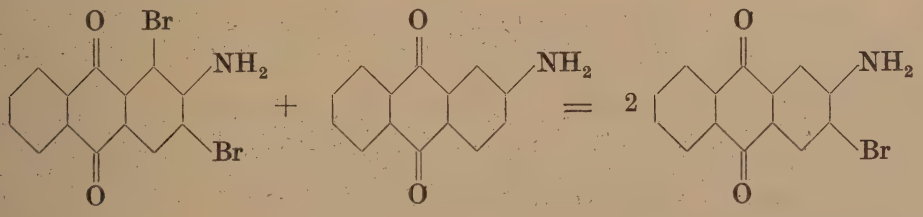
[5]) Bayer, D.R.P. 275299 (1912); Frdl. **12**, 415.

[6]) Höchst, D.R.P. 253683 (1909); Frdl. **11**, 554. — Bad., D.R.P. 263395 (1911); Frdl. **11**, 555.



Diese Umlagerung erstreckt sich nicht auf die Chlorderivate; so gibt z. B. die 1-Chlor-2-amino-anthrachinon-3-sulfosäure bei der Hydrolyse 1-Chlor-2-amino-anthrachinon. Da die Verlagerung der Bromatome durch keinen inneren Zusammenhang an die Hydrolyse der Sulfosäuren geknüpft ist, sondern ein selbständig verlaufender und nur durch das Erhitzen mit den Säuren bedingter Prozeß ist, kann die Umlagerung auch vermieden werden, wenn man die Hydrolyse mit verdünnter Säure unter möglichst milden Bedingungen[1]) oder mit schwach rauchender Schwefelsäure unter Quecksilberzusatz durchführt[2]).

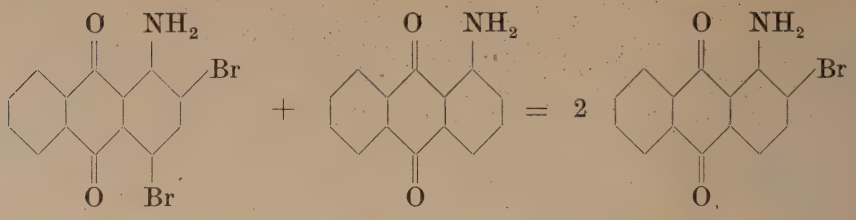
Sehr labil ist das $\alpha$-ständige Bromatom in 1,3-Dibrom-2-amino-anthrachinon. Diese Verbindung vermag das Bromatom sehr leicht an bromierbare Substanzen wie Essigsäure oder Anilin abzugeben, wenn sie mit ihnen zusammen erhitzt wird[3]). Auch 2-Amino-anthrachinon kann dieses Bromatom aufnehmen, wobei also einheitliches 2-Amino-3-brom-anthrachinon entsteht[4]):



In gleicher Weise, durch Erhitzen mit Anilin[5]), ferner auch durch Reduktion mit Eisen und Eisessig[6]) läßt sich auch das $\alpha$-ständige Brom aus dem 2,4-Dibrom-1-amino-anthrachinon herausnehmen, wiederum auch mittelst 1-Amino-anthrachinons:

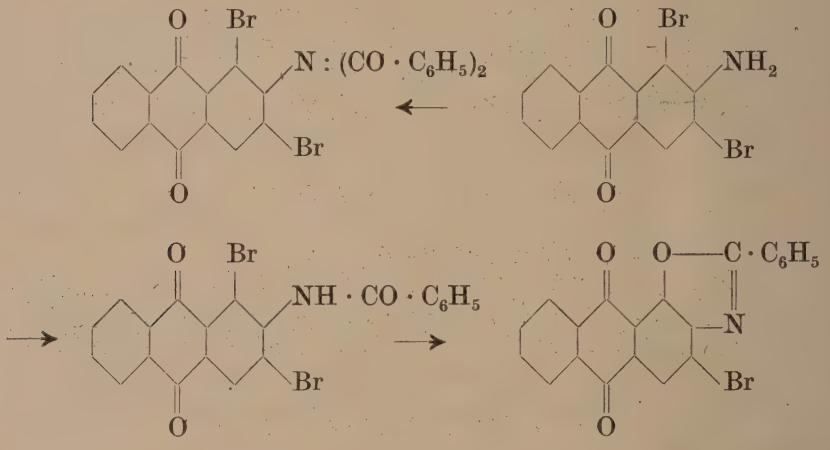
---

[1]) Bad., D.R.P. 261270 (1911); Frdl. 11, 558.
[2]) Bad., D.R.P. 265727 (1911); Frdl. 11, 556.
[3]) Junghans, A. 399, 316 (1913).
[4]) Bad., D.R.P. 261270 (1911); Frdl. 11, 558; 261271 (1911); Frdl. 11, 559.
[5]) Ullmann und Eiser, B. 49, 2165 (1916).
[6]) Bayer, D.R.P. 236604 (1909); Frdl. 10, 581.



Im 1-Chlor-2-amino-anthrachinon konnte das Chlor unter Zuhilfenahme der halogenübertragenden Wirkung des Kupfers durch Dimethylanilin entfernt werden[1]).

Äußerst leicht kann im 1,3-Dibrom-2-amino-anthrachinon das $\alpha$-Brom gegen Ammoniak oder Aminreste vertauscht werden[2]). Erhitzt man die Verbindung mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol, so entsteht nur sehr wenig von einem Dibenzoylderivat, in der Hauptsache aber ein Oxazol[3]):



Halogen-amino-anthrachinone sind vielfach zur Darstellung weiterer Arylamino-anthrachinone benutzt worden. Bezüglich der Einzelfälle muß auf die Literatur verwiesen werden[4]).

Halogen-amino-anthrachinone, welche die Halogenatome in *o*-Stellung zur Aminogruppe enthalten, geben mit größter Leichtigkeit *N-Diacetylderivate*[5]), während die nicht halogenierten Amino-anthrachinone in der Regel nur Monoderivate geben, Diacetylverbindungen aber entweder gar nicht oder äußerst schwer.

---

[1]) Kopetschni und Wiesler, M. **43**, 89 (1922).

[2]) Ullmann und Junghans, A. **339**, 330 (1913).

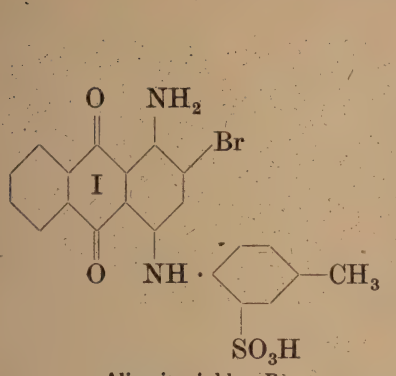
[3]) Ullmann und Junghans, A. **339**, 330 (1913).

[4]) Bad., D.R.P. 109261 (1898); Frdl. **5**, 309; 119362 (1900); Frdl. **6**, 389; 120266 (1900); Frdl. **6**, 397; 120898 (1899); Frdl. **6**, 390; 121528 (1898); Frdl. **6**, 391; 128753 (1900); Frdl. **6**, 400; 131873 (1900); Frdl. **6**, 406; 136097 (1900); Frdl. **6**, 393; 137783 (1898); Frdl. **6**, 312; 151384 (1900); Frdl. **7**, 221. — Bayer, D.R.P. 136778 (1900); Frdl. **6**, 381; 139581 (1900); Frdl. **7**, 207; 151512 (1903); Frdl. **7**, 211; 159129 (1905); Frdl. **8**, 323. — Höchst, D.R.P. 144111 (1901); Frdl. **7**, 223; 149780 (1903); Frdl. **7**, 223.

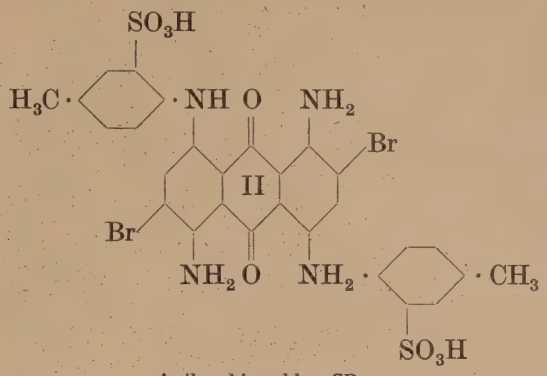
[5]) Scholl und Berblinger, B. **37**, 4180 (1904). — Scholl, B. **40**, 1696 (1907). — Junghans, A. **399**, 316 (1913).

### c) Farbstoffe.

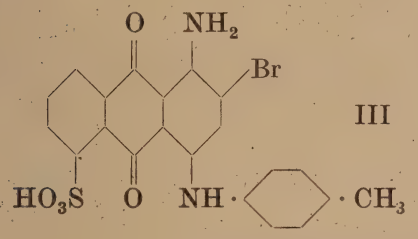
*Arylamino-brom-anthrachinon-sulfosäuren.*



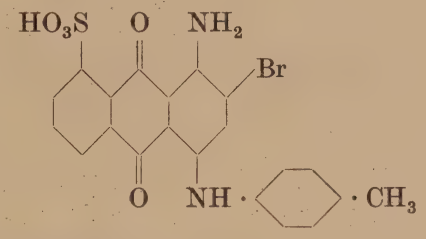

Alizarinreinblau B



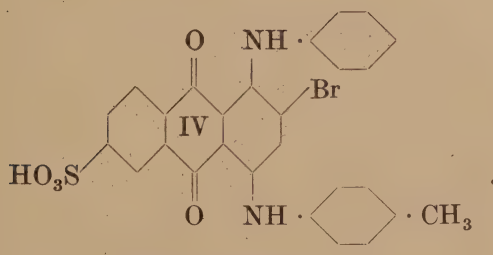

Anthrachinonblau SR




III




Alizarindirektblau B, Alizarincyanol




Anthrachinongrün GX

**Alizarinreinblau B** (Bayer) (I), einer der einfachsten Farbstoffe dieser Gruppe, wird aus 1-Amino-2,4-dibrom-anthrachinon mit *p*-Toluidin und nachfolgender Sulfierung dargestellt[1]). Fast die gleiche Zusammensetzung wie Alizarinreinblau haben

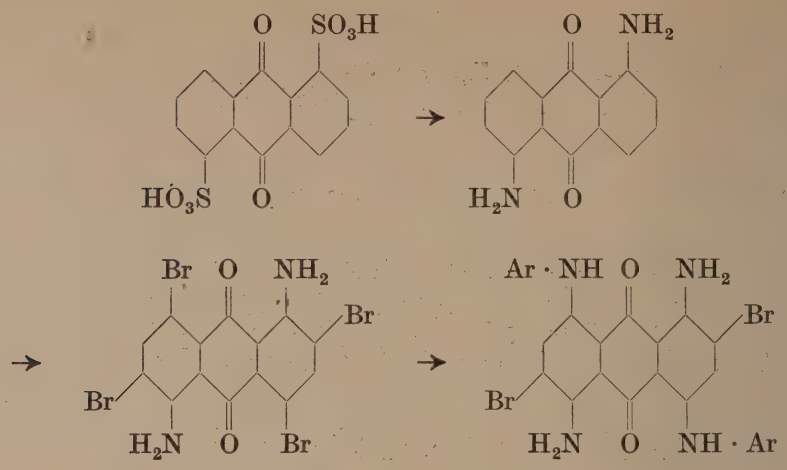
**Alizarindirektblau B** (Höchst) und **Alizarincyanol** (Cassella) (III), bei denen sich aber die Sulfogruppe im Anthrachinonkern in 5- und 8-Stellung befindet.

**Anthrachinonblau SR** (Bad.) (II) ist aus 2,4,6,8-Tetrabrom-1,5-diaminoanthrachinon durch Einwirkung von Anilin oder *p*-Toluidin und spätere Sulfierung zu erhalten[2]):

---

[1]) Bayer, D.R.P. 126392 (1899); Frdl. **6**, 360.

[2]) Bad., D.R.P. 137783 (1898); Frdl. **6**, 312; 121528 (1898); Frdl. **6**, 391; 121684 (1898); Frdl. **6**, 395.



Es färbt Wolle und Seide grünblau.

**Anthrachinongrün GX** (Bad.) (IV) wird gewonnen, indem 1-Nitro-anthrachinon-6-sulfosäure mit Anilin kondensiert, halogeniert und dann wieder mit *p*-Toluidin kondensiert wird[1]).

Tabelle 49.

**Chlor-amino-anthrachinone.**

| Stellung der Chloratome | Stellung der Aminogruppen | Schmelzpunkt | Farbe | Schmelzpunkt des Acetylder. | Darstellung | Autor |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 1 | 179—180° | rot | 203—204° | Chlorierung d. Acetylamino-anthrachinons | Bad., D.R.P. 199758 |
| 1 | 2 | 237° | rotbraun | 241—242° (korr.) | Chlorierung d. Acetylamino-anthrachinons | Junghans, A. 399, 320 — Bad. D.R.P. 199758 |
| | | 234—236° | | | Eliminierung einer Sulfogruppe | Höchst, D.R.P. 253683 |
| 1,3 | 2 | 231° (korr.) | gelbbraun | 199°[2]) (korr.) | Chlorierung d. Aminoanthrachinons | Junghans, A. 399, 324 |
| 2 | 1,4 | 234° | dunkelviolett | — | Synthese | Agfa, D.R.P. 260899 |
| 4,8 | 1,5 | — | rot (grün-glänzend) | > 300° | Chlorierung d. Acetylamino-anthrachinons | Bad., D.R.P. 199758 |

[1]) Bad., D.R.P. 151384 (1900); Frdl. 7, 221.

[2]) Diacetylderivat!

Tabelle 50.

**Brom-amino-anthrachinone.**

| Stellung der Brom-atome | Stellung der Amino-gruppen | Schmelz-punkt | Farbe | Schmelz-punkt des Acetylderiv. | Darstellung | Autor |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 1 | 182° | orangerot | — | Eliminierung v. Br im 2,4-Dibromder. | Ullmann u. Eiser, B. 49, 2166 |
| | | | | | Bromierung | Bayer, D.R.P. 160169 |
| | | | | | Umlagerung des 4-Bromderivates | Bayer, D.R.P. 275299 |
| 3 | 1 | 243° | rot | 214° (korr.) | Partieller Austausch in 1,3-Dibrom-anthrach. | Ullmann u. Eiser, B. 49, 2158 |
| 4 | 1 | — | rot | — | Eliminierung einer Sulfogruppe in 2-Stellung | Bad., D.R.P. 265727; 266563 |
| 2,4 | 1 | 226° | rot | — | Bromierung | Ullmann u. Eiser, B. 49, 2165. — Bayer, D.R.P. 115048 |
| 1 | 2 | — | orangegelb | — | Eliminierung einer Sulfogruppe in 3-Stellung | Bad., D.R.P. 265727; 266563 |
| 3 | 2 | 311° (korr.) | orangegelb | 217° (korr.) | Bromierung | Junghans, D.R.P. 273809; A. 399, 327 |
| | | 305° | | | Umlagerung d. 1-Bromderivates | Höchst, D.R.P. 253683. — Bayer, D.R.P. 275299 |
| | | | | | Disproportionierung | Bad., D.R.P. 261270 |
| 1,3 | 2 | 241° 239° | rot | 202°[1]) | Bromierung | Scholl, B. 40, 1701 Ullmann u. Medenwald, B. 46, 2165 |
| 3 | 1,2 | 312° (korr.) | dunkelrot | — | Partieller Austausch in 1,3-Dibrom-2-amino-anthrachinon | Ullmann u. Junghans, A. 399, 330 |
| 2 | 1,4 | 234° | blauviolett | — | Partieller Austausch im 2,4-Dibromder. | Ullmann u. Eiser, B. 49, 2167 |
| 2,6 | 1,5 | 274° | rot (stahlblau-glänzend) | Verkohlung[2]) > 240° | Bromierung | Scholl u. Berblinger, B. 37, 4180 |
| | | | | | Disproportionierung | Bad., D.R.P. 261270 |
| 2,4,6,8 | 1,5 | > 300° | rot (bronze-glänzend) | Verkohlung[2]) > 220° | Bromierung | Scholl u. Berblinger, B. 37, 4180 |
| 3,7 | 2,6 | > 360° | — | — | Disproportionierung | Bad., D.R.P. 261270 |
| | | | | | Umlagerung d. 1,5-Dibromder. | Bad., D.R.P. 263395 |
| 1,3,5,7 | 2,6 | > 360° | gelbbraun | — | Bromierung | Bad., D.R.P. 261270 |
| 3,6 | 2,7 | — | braun | — | Disproportionierung | Bad., D.R.P. 261271 |
| | | | | | Umlagerung d. 1,8-Dibromderivates | Bad., D.R.P. 263395 |
| 2,6 | 1,4,5,8 | > 360° | blau (bronze-glänzend) | — | Aus 2,6-Dibrom-4,8-dinitro-1,5-diamino-anthrach. | Scholl u. Krieger, B. 37, 4681 |

[1]) Diacetylderivat! [2]) Tetraacetylderivat!

## 20. Nitro-amino-anthrachinone.

Für die Nitro-amino-anthrachinone gilt bezüglich ihrer Darstellung das bei den Halogen-amino-anthrachinonen eingangs gesagte. Wir beschränken uns auf die Besprechung der beiden Hauptmethoden ihrer Darstellung, unter denen natürlich die *Nitrierung der Amino-anthrachinone* die erste Stelle einnimmt.

Die Verhältnisse liegen bei der Nitrierung bei weitem nicht so einfach wie bei der Halogenierung der Amino-anthrachinone; einmal weil die Art der Nitrierung von großem Einfluß auf die Konstitution der entstehenden Produkte ist, ferner weil die verschiedenen N-substituierten Amino-anthrachinone verschiedene Resultate liefern, und schließlich weil mitunter nicht nur ein Monoderivat, sondern ein Gemisch der beiden überhaupt möglichen entsteht.

Die Amino-anthrachinone sind so beständige Verbindungen, daß sie mit einiger Vorsicht auch ohne weiteren Schutz der Aminogruppe nitriert werden können. Sobald aber alle unter den gegebenen Bedingungen überhaupt nitrierbaren Stellen im Anthrachinonkern nitriert sind, tritt auch Nitrierung am Stickstoff ein, wobei also *Nitramine* entstehen (vgl. S. 435, 441). So gibt 2-Amino-anthrachinon zunächst 2-Amino-3-nitro-anthrachinon, dann leicht das 2-Nitramino-3-nitro-anthrachinon; 1,5-Diamino-anthrachinon wird zunächst in 2,4,6,8-Tetranitro-1,5-diamino-anthrachinon übergeführt, das dann weiterhin das entsprechende Dinitramin gibt[1]). Die Denitrierung der Nitramine bietet keinerlei Schwierigkeiten[2]).

In der Mehrzahl der Fälle sind jedoch Amino-anthrachinone mit geschützter Aminogruppe nitriert worden. An solchen Verbindungen mit geschützter Aminogruppe hat man hauptsächlich folgende verwandt:

| $A \cdot NHR$ | $A \cdot NR_2$ | $A \cdot NH \cdot Ac$ | $A \cdot NR \cdot Ac$ |
|---|---|---|---|
| Alkylaminoverb. | Dialkylaminoverb. | Acetylaminoverb. | Acetyl-alkylaminoverb. |

| $A \cdot NH \cdot CO \cdot COOH$ | $A \cdot NH \cdot CO \cdot OR$ | $A \cdot N : CH_2$ | $A \cdot N : SO_2$ | $A \cdot N\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$ |
|---|---|---|---|---|
| Oxaminsäuren | Urethane | Methylenverb. | Sulfurylverb. | Phthaliminoverb. |

Das Ergebnis der Nitrierung ist bei diesen verschiedenen N-Derivaten durchaus nicht dasselbe, es hängt aber außerdem noch bei ein und derselben Verbindung oft von den Nitrierungsbedingungen ab.

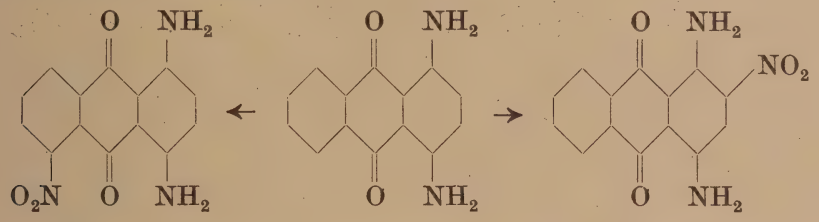
Sehr auffällig ist das unterschiedliche Verhalten der Urethane bei der Nitrierung im Gegensatz zu den sonstigen Acylderivaten. Während diese in der $\alpha$-Reihe mit Vorliebe eine Nitrogruppe in $p$-Stellung (also $\alpha$-Stellung) aufnehmen, in der $\beta$-Reihe in die benachbarte $\alpha$-Stellung, nähert sich das Verhalten der Urethane wieder dem der freien Amino-anthrachinone, die entweder ausschließlich oder doch zum Teil auch $\beta$-Nitroderivate geben. Die Urethane liefern nun tatsächlich zum Teil sogar überwiegend $\beta$-Mono-derivate. Es sind also bei der homonukleären Nitrierung zwei Typen zu unterscheiden: der Typus des Verlaufes bei freien Aminen und Urethanen, ungefähr diesen Verlauf scheint auch die Nitrierung der Methylen-

---

[1]) Scholl, B. 37, 4434 (1904). — Bad., D.R.P. 146848 (1900); Frdl. 7, 178.
[2]) Scholl, B. 37, 4531 (1904). — Bad., D.R.P. 148109 (1901); Frdl. 7, 181.

verbindungen zu nehmen; ferner der Typus des Verlaufes bei Acetyl-, Alkylderivaten und Oxaminsäuren. Das Verhalten der Nitramine gleicht, soweit Angaben vorliegen, in der $\alpha$-Reihe dem der Urethane, in der $\beta$-Reihe dem der Acetylderivate. Als dritter Typus kommt dann noch die heteronukläre Nitrierung (in $\alpha$-Stellung) hinzu, die sogleich zu besprechen sein wird.

Interessant ist, daß beim 1,4-Diamino-anthrachinon das Ergebnis der Nitrierung sowohl von der Art der Substituenten am Stickstoff, als von der Art der Nitrierung abzuhängen scheint. So gibt 1,4-Diacetyldiamino-anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure das 5-Nitroderivat, 1,4-Disulfuryldiamino-anthrachinon gleichfalls nur das 5-Nitroderivat; nitriert man aber mit Salpetersäure in Gegenwart inerter Lösungsmittel bei hoher Temperatur, so tritt die Nitrogruppe in 2-Stellung ein:



Derselbe Effekt läßt sich aber auch mit einem Überschuß an konzentrierter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur erzielen.

Ein anderer Fall heteronukleärer Nitrierung wird beim 1-Acetyl-alkylamino-anthrachinon beschrieben, das mit Salpeterschwefelsäure bei 0—5° nach der Verseifung 1-Alkylamino-5-nitro-anthrachinon gibt.

In nachfolgendem Schema (S. 482—483) ist versucht worden, die etwas verwickelten Verhältnisse übersichtlich darzustellen.

*Verlauf der Nitrierung im einzelnen.*

**1-Amino-anthrachinon** gibt, als Acetylderivat[1]) nitriert, glatt 1-Acetylamino-4-nitro-anthrachinon, als Acetyl-alkylderivat[2]) dagegen nach der Hydrolyse 1-Alkylamino-5-nitro-anthrachinon. Das Urethan[3]) oder die Formaldehydverbindung[4]) (Methylenverbindung) schließlich gibt neben dem 4-Nitroderivat reichliche Mengen des 2-Nitroproduktes. 1-Methylenamino-4-chlor-anthrachinon wird dementsprechend in 1-Amino-2-nitro-4-chlor-anthrachinon übergeführt. Sowohl 2-Nitro- als 4-Nitro-1-amino-anthrachinon lassen sich durch weitere Nitrierung in 1-Amino-2,4-dinitro-anthrachinon verwandeln[5]), das auch in Form des Nitramins beim Nitrieren von 1-Amino-anthrachinon selbst entsteht[6]).

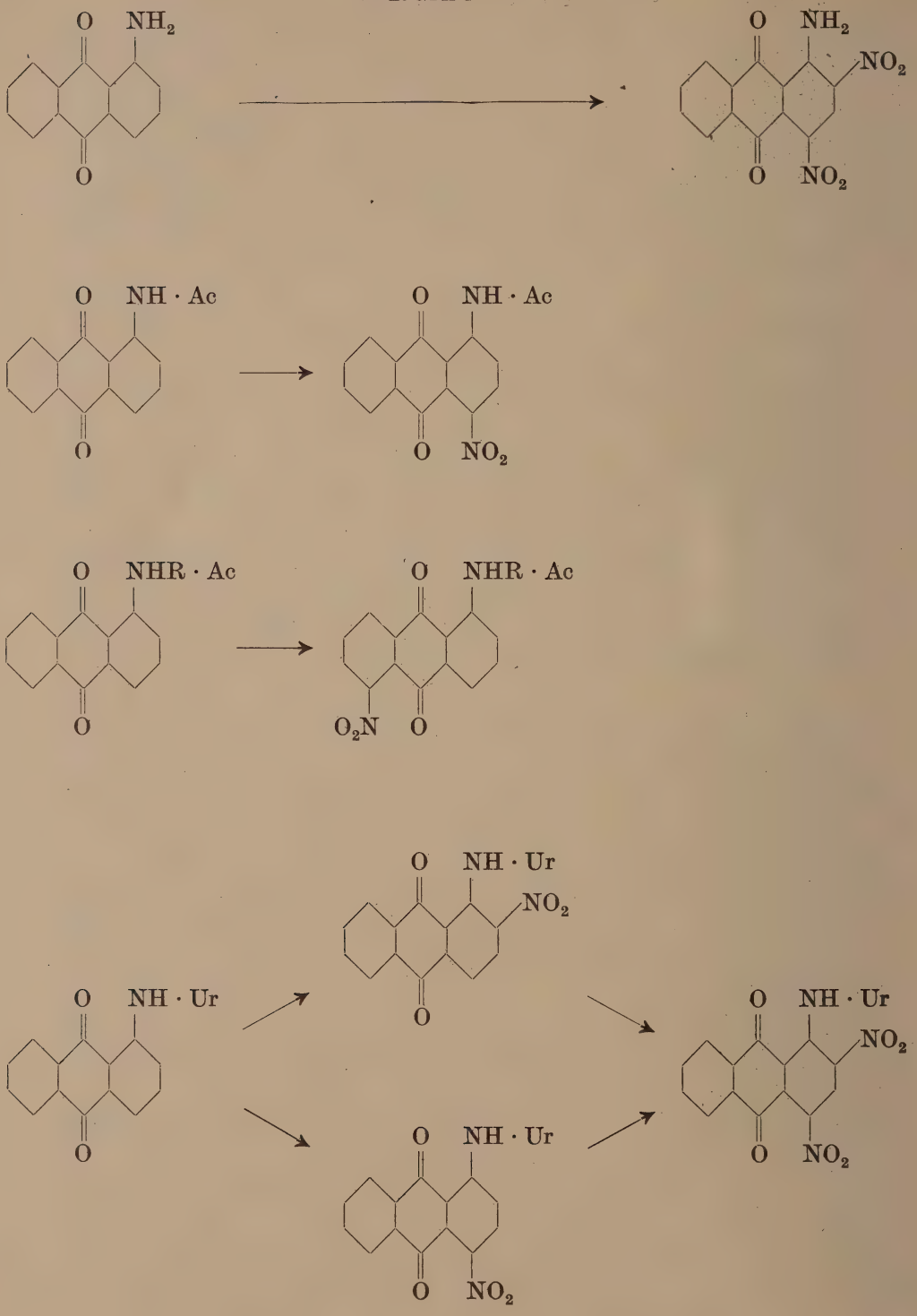
**1,4-Diamino-anthrachinon** gibt als Diacylverbindung das 5-Nitroderivat[7]), unter anderen Nitrierungsbedingungen das 2-Nitroderivat[8]). Als Disulfuryl-

---

[1]) Bayer, D.R.P. 125391 (1900); Frdl. **6**, 297. — Noelting und Wortmann, B. **39**, 643 (1906); M. **35**, 1137 (1914). [2]) Höchst, D.R.P. 292395 (1914); Frdl. **13**, 400.
[3]) Bayer, D.R.P. 167410 (1904); Frdl. **8**, 297.
[4]) Bad., D.R.P. 279866 (1913); Frdl. **12**, 419.
[5]) Bayer, D.R.P. 171588 (1904); Frdl. **8**, 299.
[6]) Terres, M. **41**, 603 (1920).
[7]) Bayer, D.R.P. 268984 (1912); Frdl. **11**, 563.
[8]) Höchst, D.R.P. 254185 (1911); Frdl. **11**, 561. — Bayer, D.R.P. 267445 (1912); Frdl. **11**, 562.

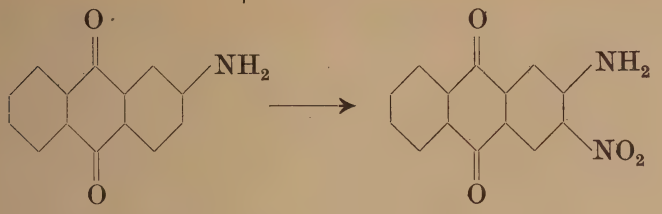
**Schema 14. Verlauf der Nitrierung bei**

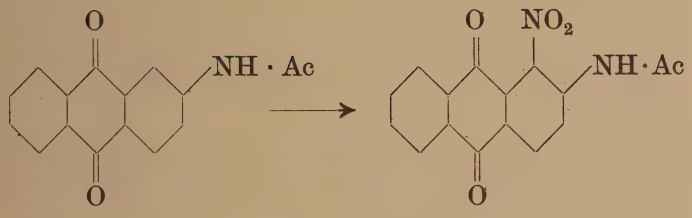
α-Reihe

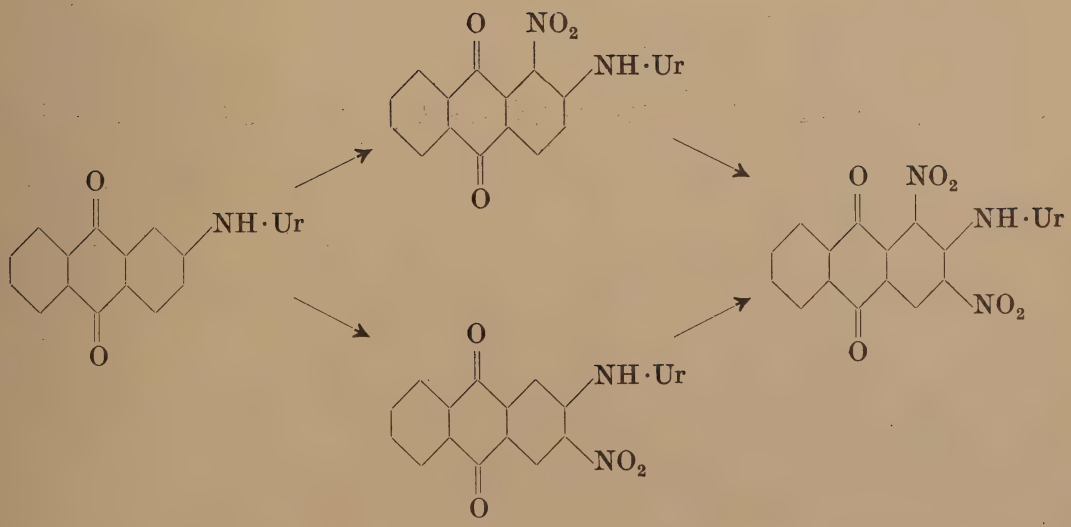


**Amino-anthrachinonen und ihren N-Derivaten.**

$\beta$-Reihe



verbindung wird es jedoch wieder heteronukleär nitriert, wobei nach der Hydrolyse 1,4-Diamino-5-nitro-anthrachinon resultiert[1]).

**1,5- und 1,8-Diamino-anthrachinon** zeigen ein dem 1-Amino-anthrachinon ganz analoges Verhalten, d. h. das Bild ist nur verdoppelt. Es werden diese Verbindungen also als Diacetylderivate[2]) oder Dioxaminsäuren[3]) in *p*-Stellung nitriert, als Diurethane[4]) und Dinitramine[5]) in *o*- und *p*-Stellung. 1,5-Diamino-anthrachinon selbst[6]) gab das 2,4,6,8-Tetranitro-derivat, das dann weiterhin leicht in das Dinitramin überging. Über die Nitrierung des 1,5-Bis-phthalimino-anthrachinons vgl. Literatur[7]).

**2-Amino-anthrachinon**[8]) wird von berechneter Menge Salpeterschwefelsäure bei tiefer Temperatur ausschließlich in 3-Nitro-2-amino-anthrachinon übergeführt. Die Acetylverbindung[9]) oder die Oxaminsäure gibt in der Hauptsache 1-Nitro-2-aminoanthrachinon, während das Urethan[10]) die beiden Nitroderivate nebeneinander liefert. Beide Verbindungen gehen bei weiterer Nitrierung mit überschüssiger Salpetersäure in 1,3-Dinitro-2-amino-anthrachinon über[11]).

**2,6-Diamino-anthrachinon** konnte als Dinitramin[12]) in 1,5-Dinitro-2,6-diamino-anthrachinon übergeführt werden; als Diurethan zeigt es ein dem 2-Amino-anthrachinon analoges Verhalten.

Weitere Nitrierungen siehe Literatur[13]).

Auch *partielle Reduktion von Polynitro-anthrachinonen* oder partieller Austausch in Polynitro- oder Halogen-nitro-anthrachinonen stellt unter Umständen einen Weg vor, zu Nitro-amino-anthrachinonen zu gelangen. Partiell reduziert man Dinitro-anthrachinone (1,5 und 1,8) zweckmäßig mit Bisulfiten[14]) oder mit tertiären aromatischen Basen[15]). Austausch nur einer Nitrogruppe in 1,5-, 1,7- und 1,8-Dinitro-anthrachinon gegen Aminreste soll sich in verdünnter Lösung oder, in stärkerer Lösung, wenn man sofort abbricht, sobald kein Dinitro-anthrachinon mehr nachweisbar ist, bewerkstelligen lassen[15]). Die größere Reaktivität α-ständiger Halogenatome gegenüber Aminen ermöglicht es, auch, z. B. aus 1-Chlor-5-nitro-anthrachinon mit Hilfe der Toluolsulfamidmethode 1-Amino-5-nitro-anthrachinon zu gewinnen[16]).

---

[1]) Bayer, D.R.P. 268592 (1912); Frdl. **11**, 569.
[2]) Bayer, D.R.P. 127780 (1900); Frdl. **6**, 299.
[3]) Höchst, D.R.P. 158076 (1900); Frdl. **7**, 776.
[4]) Bayer, D.R.P. 167410 (1904); Frdl. **8**, 297; 171588 (1904); Frdl. **8**, 299.
[5]) Griesh.-El., D.R.P. 259432 (1912); Frdl. **11**, 560.
[6]) Scholl, B. **37**, 4434 (1904). — Bad., D.R.P. 146848 (1900); Frdl. **7**, 178.
[7]) Scottish Dyes Ltd., Murell Hill Works, D.R.P. 438934 (1924).
[8]) Griesh.-El., D.R.P. 290814 (1914); Frdl. **12**, 418. — Scholl und Eberle, M. **32**, 1037 (1911).
[9]) Ullmann und Medenwald, B. **46**, 1798 (1913).
[10]) Bayer, D.R.P. 167410 (1904); Frdl. **8**, 297. — Ullmann und Medenwald, B. **46**, 1798 (1913). — Schaarschmidt, A. **407**, 184 (1915).
[11]) Bayer, D.R.P. 171588 (1904); Frdl. **8**, 299.
[12]) Griesh.-El., D.R.P. 259432 (1912); Frdl. **11**, 560.
[13]) Bayer, D.R.P. 103396 (1898); Frdl. **5**, 299; 111866 (1899); Frdl. **6**, 302; 121155 (1900); Frdl. **6**, 303; 142052 (1899); Frdl. **7**, 176. — Bad., D.R.P. 108873 (1899); Frdl. **5**, 312.
[14]) Höchst, D.R.P. 78772 (1894); Frdl. **4**, 305.
[15]) Bayer, D.R.P. 147851 (1902); Frdl. **7**, 177.
[16]) Ullmann und Kertész, B. **52**, 545 (1919).

Tabelle 51. Nitro-amino-anthrachinone.

| Stellung der Nitrogruppen | Stellung der Aminogruppen | Schmelzpunkt | Farbe | Darstellung | Autor |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 1 | — | orangerot | Nitrierung d. Urethans | Bayer, D.R.P. 167410 — Griesh.-El., D.R.P. 259432 |
| 4 | 1 | 296° | rot | Nitrierung d. Acetylamino-a.<br>Umlagerung d. Nitramins | Bayer, D.R.P. 125391<br>Griesh.-El., D.R.P. 259432 |
| 5 | 1 | ca. 200° | rot | Partielle Reduktion | Höchst, D.R.P. 78772. — Bayer, D.R.P. 147851 |
| 8 | 1 | — | rot | Partielle Reduktion | Bayer, D.R.P. 147851 |
| 2,4 | 1 | — | rot | Nitrierung d. Urethans | Bayer, D.R.P. 171588 |
| 1 | 2 | 310° (korr.) | gelb | Nitrierung des Acetylamino-a.<br>Nitrierung d. Urethans<br>Umlagerung d. Nitramins | Ullmann u. Medenwald, B. 46, 1798<br>Bayer, D.R.P. 167410<br>Griesh.-El., D.R.P. 259432 |
| 3 | 2 | 305—306° | gelb | Denitrierung d. Nitramins | Scholl, B. 37, 4427 |
| 1,3 | 2 | 279—280° | gelb | Denitrierung des Nitramins<br>Nitrierung d. Urethans | Scholl, B. 37, 4438<br>Bayer, D.R.P. 171588 |
| 2 | 1,4 | — | blau | Nitrierung d. Acetylamino-a.<br>Nitrierung d. Urethans | Höchst, D.R.P. 254185<br>Bayer, D.R.P. 267445 |
| 5 | 1,4 | — | violett | Nitrierung d. Diamino-anthrachinons | Bayer, D.R.P. 268984 |
| 2,6 | 1,5 | — | rot | Nitrierung d. Urethans<br>Umlagerung d. Nitramins | Bayer, D.R.P. 167410<br>Griesh.-El., D.R.P. 259432 |
| 4,8 | 1,5 | — | dunkelrot, metallisch glänzend | Nitrierung d. Acetylamino-a.<br>Umlagerung d. Nitramins | Bayer, D.R.P. 127780<br>Griesh.-El., D.R.P. 259432 |
| 2,4,6,8 | 1,5 | — | rot | Nitrierung d. Urethans<br>Denitrierung d. Nitramins | Bayer, D.R.P. 171588<br>Scholl, B. 37, 4447 |
| 4,5 | 1,8 | > 300° | gelb | Nitrierung d. Acetylamino-a. | Bayer, D.R.P. 127780 |
| 2,4,5,7 | 1,8 | — | blaurot | Nitrierung d. Urethans | Bayer, D.R.P. 171588 |
| 1,5 | 2,6 | > 300° | braun | Umlagerung d. Nitramins | Griesh.-El. D.R.P. 259432 |
| 2 | 1,4,5,8 | — | — | Nitrierung d. Urethans | Bayer, D.R.P. 267445 |

## 21. Carbonylderivate des Anthrachinons.

### a) Aldehyde.

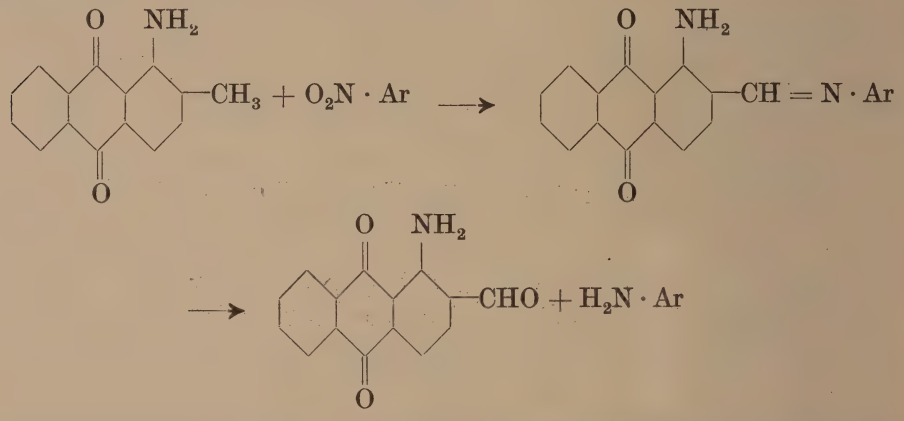
*Darstellung.*

Die Anthrachinon-aldehyde besitzen als Zwischenprodukte für die Darstellung von Farbstoffen Bedeutung. Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Aldehyde sind stets Methyl-anthrachinone (bzw. Toluyl-*o*-benzoesäuren).

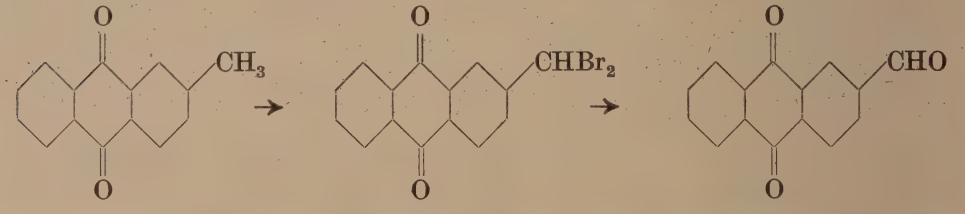
Für die rasche Darstellung kleiner Mengen eignet sich besonders die schöne Methode von Thiele und Winter, nach der mit Chromsäure in Gegenwart von Acetanhydrid und Schwefelsäure direkt zum Aldehyd oxydiert wird. Man erhielt damit bis 44 % Ausbeute an $\beta$-Aldehyd[1]). Für die Herstellung großer Mengen ist das Verfahren zu teuer.

Zur direkten Oxydation der Methyl-anthrachinone zum Aldehyd soll auch Braunstein in schwefelsaurer Lösung geeignet sein. Erhebliche Bildung von Säuren soll dabei nicht stattfinden[2]).

Eine andere, durch Nitroverbindungen bewirkte Oxydation ist in einer Patentschrift[3]) geschildert: die Azomethine, die durch Kondensation von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon mit Nitrokörpern entstehen, lassen sich durch Säure in Aldehyd und Amine spalten:




Im allgemeinen wird man im Interesse der Ausbeute den Umweg über die $\omega$-Dihalogenderivate der Methyl-anthrachinone vorziehen:




Diese lassen sich in alkalischer Lösung nicht verseifen, wohl aber mit konzentrierter Schwefelsäure, mit oder ohne Zusatz von Borsäure, bei 130°[4]). Einleiten von Luft während des Erhitzens oder Verwendung schwach rauchender Säure kürzt die Reaktionsdauer erheblich ab[5]). Arbeitet man in Gegenwart gewisser Salze, wie Ferrichlorid, Zinkchlorid oder Quecksilberacetat, so kann statt der Schwefelsäure auch Eisessig genommen werden[6]).

[1]) Ullmann und Klingenberg, B. **46**, 712 (1913).

[2]) Agfa, D.R.P. 267081 (1912); Frdl. **11**, 593.

[3]) Cassella, D.R.P. 343064 (1915); Frdl. **13**, 396. — 346188 (1915); Frdl. **13**, 395; 359138 (1916); Frdl. **14**, 862.

[4]) Bad., D.R.P. 174984 (1905); Frdl. **8**, 307. — Ullmann und Klingenberg, B. **46**, 712 (1913). — Ullmann und Bincer, B. **49**, 744 (1916). — Schaarschmidt und Herzenberg, B. **53**, 1809 (1920).

[5]) Ullmann und Dasgupta, B. **47**, 559 (1914).

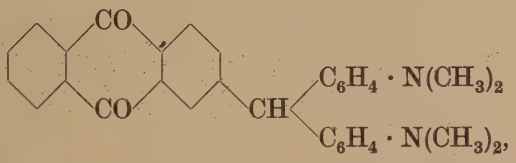
[6]) Höchst, D.R.P. 361043 (1920); Frdl. **14**, 850.

Viel leichter sind $\omega$-Dihalogen-*p*-toluyl-*o*-benzoesäuren zur Aldehydosäure zu verseifen; hierzu genügt ganz im Gegensatz zu den Anthrachinonderivaten schon kurzes Erhitzen mit verdünnten wäßrigen Alkalien, und mit Schwefelsäure geht die Verseifung schon bei 70—80° vor sich. Der Ringschluß erfordert dann beträchtlich höhere Temperaturen[1]).

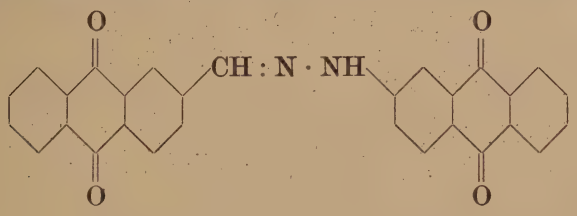
*Eigenschaften.*

Die Anthrachinon-aldehyde verhalten sich wie wahre Aldehyde; sie bilden farblose *Verbindungen mit Natriumbisulfit*, gelbe *Oxime*, gelbe *Semicarbazone*, rote *Phenylhydrazone* und gelbe *Azine*[2]). Bei der *Oxydation* mit Chromsäure geben sie glatt die Carbonsäuren, wovon ja auch bei der Darstellung letzterer über die $\omega$-Dihalogen-methyl-anthrachinone Gebrauch gemacht wird.

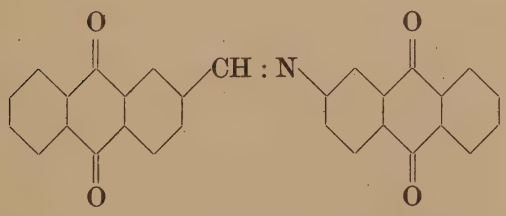
Anthrachinon-2-aldehyd ist als typisch aromatischer Aldehyd auch befähigt, mit Natriumacetat und Acetanhydrid die Perkinsche Reaktion einzugehen[3]). Er kondensiert sich mit Dimethylanilin fast quantitativ zu einer roten Verbindung




die von Bleidioxyd zu einem grünen, lichtunechten Farbstoff oxydiert wird[4]). Der $\beta$-Aldehyd gibt auch tief gefärbte *Kondensationsprodukte* mit Acetophenon, Acetonaphtholen, ihren Äthern, Cumaranon, 6-Methoxy-cumaranon, Naphtho-cumaranon, 5-Brom-indanon und Indandion[5]). Eine ganze Reihe von substituierten $\alpha$- und $\beta$-Aldehyden sind auch mit Anthrachinonyl-hydrazinen und Amino-anthrachinonen zu Farbstoffen kondensiert worden[6]), z. B.:

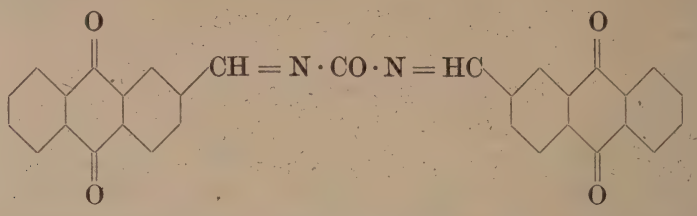



und




[1]) Griesh.-El., D.R.P. 293981 (1914); Frdl. 12, 921.
[2]) Ullmann und Klingenberg, B. 46, 712 (1913).
[3]) Eckert, M. 35, 289 (1914).
[4]) Ullmann und Klingenberg, B. 46, 712 (1913).
[5]) Jacob, Helv. 4, 782 (1921).
[6]) Bad., D.R.P. 240520 (1910); 241786 (1911); Frdl. 10, 749, 750. — I. G., D.R.P. 436537 (1925).

Beim Erhitzen mit Harnstoff und Thioharnstoff in basischen Medien geben die Anthrachinonyl-aldehyde gelbe bis rote *Azomethine* von Küpenfarbstoffcharakter[1]):




Ein kräftig bordeauxroter Küpenfarbstoff ist 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd-hydrazon, während das Anthrachinon-2-aldehyd-hydrazon Baumwolle nur schwach gelb färbt. Das Amino-hydrazon kann sowohl aus dem freien Aldehyd als aus dem Anil des Aldehyds gewonnen werden[2]).

Anthrachinon-2-aldehyd wie auch die Anthrachinon-2-acrylsäure sind mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte *mononitrierbar*. Die Nitrogruppe tritt heteronukleär ein, und es entsteht 1-Nitro-anthrachinon-6-aldehyd[3]).

1-Chlor-anthrachinon-2-aldehyde geben mit Kupfer unter Zusatz von Natriumcarbonat 1,1′-Dianthrachinonyl-2,2′-dialdehyde[4]).

Eine Reihe von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen sind aus Anthrachinon-2-aldehyd und 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd dargestellt worden. Es sind höchstwahrscheinlich *Thiazole*, aber keine eigentlichen Anthrachinonthiazole, sondern nur Anthrachinonyl-benzo- bzw. naphthothiazole und werden deshalb hier behandelt. Sie entstehen nicht nur aus den Aldehyden und aromatischen *o*-Amino-mercaptanen über die Azomethine als Zwischenstufe[5]), sondern auch beim Schwefeln der schwefelfreien Azomethine[6]) und schließlich auch — in besonderer Reinheit — durch Erhitzen von Schwefel, einem aromatischen Amin und 2-(ω-Dibrommethyl)-anthrachinon[7]) (siehe nebenstehende Formelgruppe). Besonders gute Farbstoffe geben Di-*o*-dimercaptobenzidin bzw. Benzidin als aromatische Komponenten.

Mit *o*-Amino-azofarbstoffen liefern Anthrachinon-aldehyde Küpenfarbstoffe, die wohl als Triazine aufzufassen sind.[8])

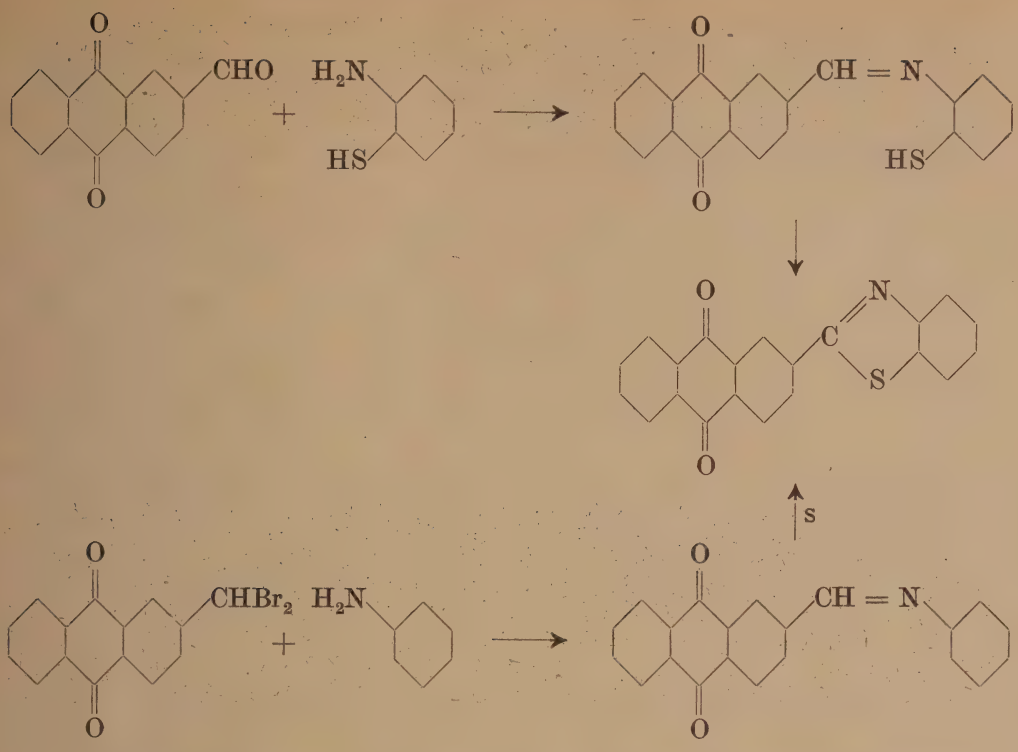
### b) Ketone.

*Darstellung.*

Man kennt nur wenige Ketone der Anthrachinonreihe und nur rein aromatische. Da man bei der Friedel-Craftsschen Reaktion zur Synthese von Ketonen nicht gut den Kohlenwasserstoff durch Anthrachinon ersetzen und mit Benzoylchlorid kondensieren kann, ist man auf die Kondensation von Anthrachinon-carbonsäurechloriden mit Benzol und seinen Derivaten als einzigen Weg der Synthese angewiesen.

---

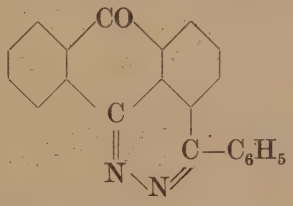
[1]) Bad., D.R.P. 241805 (1911); Frdl. **10**, 748.
[2]) Cassella, D.R.P. 343252 (1915; Frdl. **13**, 404.
[3]) Eckert, M. **35**, 289 (1914).
[4]) Bad., D.R.P. 241472 (1910); Frdl. **10**, 687.
[5]) Cassella, D.R.P. 366272 (1919); Frdl. **14**, 863; 386056 (1921); Frdl. **14**, 864.
[6]) Cassella, D.R.P. 376815 (1915); Frdl. **14**, 865.
[7]) Cassella, D.R.P. 386055 (1921); Frdl. **14**, 867; vgl. auch 379615 (1921); 382923 (1921); Frdl. **14**, 887, 888. [8]) Griesh.-El., D.R.P. 291983 (1914); Frdl, **13**, 406.




Diese Synthese geht bei dem $\beta$-Isomeren mit bemerkenswerter Leichtigkeit vor sich. $\alpha$-Carbonsäurechloride und noch mehr die $\alpha$-Ketone sind gegen Aluminiumchlorid sehr empfindlich, so daß man gut tut, ein zu hohes und langes Erhitzen zu vermeiden[1]). Auch einige substituierte Anthrachinon-carbonsäurechloride sind mit Benzol kondensiert worden. und statt des Benzols ist auch Naphthalin[2]) zur Verwendung gekommen.

*Eigenschaften.*

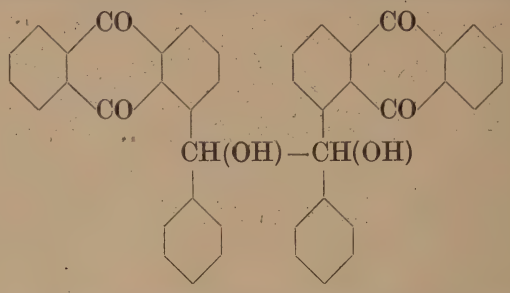
Zwischen den $\alpha$- und $\beta$-Isomeren zeigen sich nach Schaarschmidt mancherlei Unterschiede[3]). 1-Benzoyl-anthrachinon bildet ein gelbes *o*-Diazin:



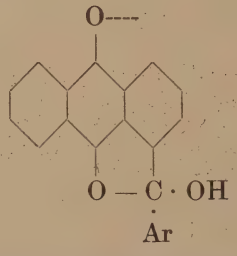

Das Keton gibt rote Küpen wie Anthrachinon selbst; 2-Benzoyl-anthrachinon geben dagegen nicht rein rote, sondern teils braunrote, teils blaugrüne Küpen. Besonders charakteristische Unterschiede zeigen aber die beiden Gruppen von Isomeren bei der Reduktion in konzentriert schwefelsaurer Lösung. Alle $\alpha$-Ketone und nur diese bilden dabei intensiv grüne Lösungen,

[1]) Schaarschmidt, B. 48, 831 (1915).
[2]) Seer, M. 32, 165 (1911). — Scholl und Seer, A. 394, 111 (1912).
[3]) Schaarschmidt, B. 48, 831 (1915).

die beim Verdünnen mit Wasser einen violetten Niederschlag fallen lassen. Es ist dies eine empfindliche Reaktion auf die $\alpha$-Ketone. Die violetten Verbindungen sind noch verküpbar und zeigen dementsprechend deutlich die Liebermannsche Reaktion. Nach mancherlei Vermutungen über die Konstitution der Körper faßte Schaarschmidt sie als Pinakone auf[1]):

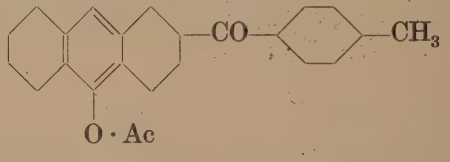



Scholl[2]) konnte aber zeigen, daß keine einfache Pinakonbildung stattfindet, die Verbindungen vielmehr als Vertreter einer neuen Klasse von Radikalen zu betrachten sind, die er *Aroyl-oxanthronyle* nannte. Nach seinen neuesten Arbeiten[3]) sind sie jedoch als *Aryl-oxy-peri-hydrofurano-anthroxyle* folgender Art aufzufassen:

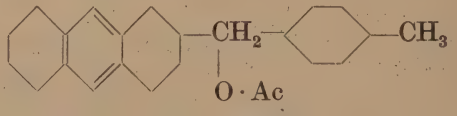



Die Radikale zeigen eine bemerkenswerte Stabilität. Über Einzelheiten vgl. S. 792.

Die $\beta$-Ketone geben, analog reduziert[4]), keinerlei Oxanthronyle, sondern Anthrone, die als Anthranolacetate faßbar sind:




während bei der Reduktion in ammoniakalischer Lösung und folgender Acetylierung das Acetat des Anthryl-tolyl-carbinols entsteht:



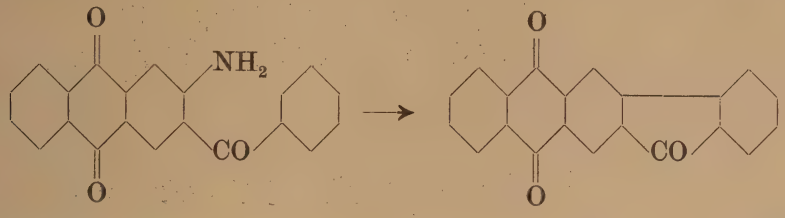

[1]) Schaarschmidt, B. 48, 973 (1915). — Schaarschmidt und Irineu, B. 49, 386 (1916).

[2]) Scholl, B. 54, 2376 (1921); 56, 919 (1923). — Scholl und Hähle, B. 56, 1065 (1923). — Scholl, Dehnert und Semp, B. 56, 1633 (1923).

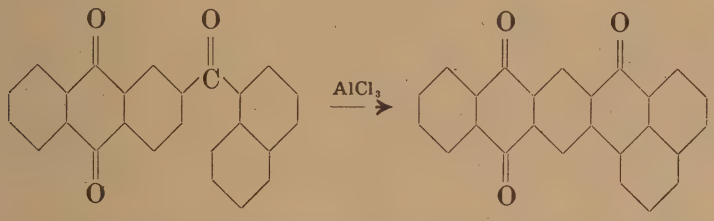
[3]) Vgl. Scholl, Ann. acad. scient. Fennicae, Serie A, Tom. 29, No. 13.

[4]) Schaarschmidt und Irineu, B. 49, 386 (1916).

Einige der Anthrachinonyl-ketone sind zur Darstellung höher kondensierter Ringsysteme benutzt worden. So läßt sich 2-Amino-3-benzoyl-anthrachinon durch Diazotieren und Behandeln mit Kupferpulver in das 2,3-Fluorenon überführen[1]):



und 1-Naphthyl-2-anthrachinonyl-keton geht beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthron über[2]):



Über Kermessäure, eine Oxy-methylketon-carbonsäure des Anthrachinons vgl. S. 379.

### c) Carbonsäuren.

*Darstellung.*

Ihre Darstellung kann erfolgen:

1. durch Phthalsäuresynthese aus Benzoyl- und Benzyl-*o*-benzoesäuren,
2. aus Anthrachinonhomologen, Benzanthrachinonen und Benzanthronen durch Oxydation,
3. aus Anthrachinonhomologen über $\omega$-Dihalogenderivate → Aldehyde,
4. aus Halogen- oder Nitro-anthrachinonen über Amino-anthrachinone → Diazoniumsalze → Nitrile (Sandmeyersche Reaktion),
5. aus Anthrachinonsulfosäuren über Nitrile,
6. aus Anthracen-carbonsäuren (auch Anthracen-homologen) durch Oxydation.

1. Nur wenige Säuren, eigentlich nur die beiden Monocarbonsäuren sind durch *Fhthalsäuresynthese* im engeren Sinne gewonnen worden. Zur Darstellung der $\beta$-Säure[3]) empfiehlt es sich, im Interesse der Reinheit der zu erhaltenden Säure den Umweg über die Benzyl-*o*-benzoesäure einzuschlagen. Ausgangsmaterial für die $\alpha$-Säure[4]) ist letzten Endes Acenaphthen:

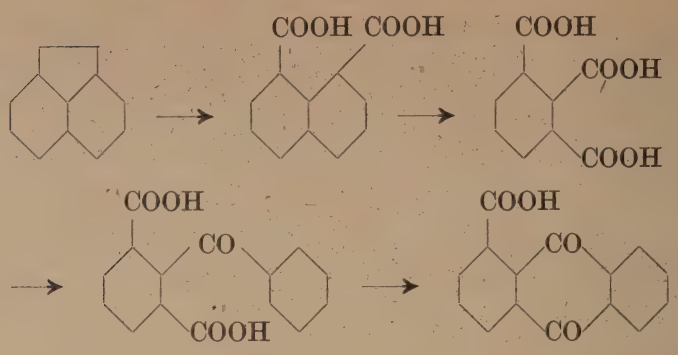
---

[1]) Ullmann und Dasgupta, B. **47**, 566 (1914).

[2]) Scholl und Seer, A. **394**, 120, 158 (1912).

[3]) Höchst, D.R.P. 80407 (1894); Frdl. 4, 335. — Limpricht, A. **309**, 121 (1899). — Barnett, Cook und Grainger, B. **57**, 1775 (1924).

[4]) Graebe und Leonhardt, A. **290**, 231 (1896). — Graebe und Blumenfeld, B. **30**, 1115 (1897). — Ullmann und v. d. Schalk, A. **388**, 217 (1912).




Allein bei dem Ringschluß übersteigt die Ausbeute nicht 50 %.

2. Die wichtigste Darstellungsmethode für die Carbonsäuren ist die *Aboxydation von Seitenketten und aufgepfropften Benzolkernen*, wobei Mono- und Dicarbonsäuren erhalten werden können. Die beste Oxydationsmethode ist für gewöhnlich bei kleinen Mengen die Elbs'sche[1]): mit Salpetersäure von der Dichte 1,1 im Rohr bei 200—230°. Quantitativ entstehen so die 2,3-Dicarbonsäure und die 1,2-Dicarbonsäure aus den Dimethyl-anthrachinonen.

In gewissen Fällen greift man jedoch besser zu anderen Oxydationsmitteln. 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon z. B., das ähnlich beständig gegen Oxydation ist wie *o*-Nitro-toluol, oxydiert man am besten, indem man zu einer siedenden Suspension des Körpers in Salpetersäure langsam Chromsäure zufügt[2]). Schwer zu oxydieren sind auch α-Methyl-anthrachinon und seine Derivate. Aus diesen Verbindungen sollen aber in guter Ausbeute die Säuren entstehen, wenn man mit salpetriger Säure, speziell auch mit im Reaktionsgemisch naszierender oxydiert, nämlich durch Einleiten von Chlor in eine Lösung der Verbindungen in Nitrokohlenwasserstoffen bei 160°[3]).

Andere, in manchen Fällen mit Erfolg angewandte Oxydationsmittel sind rauchende Schwefelsäure[4]), Braunstein in Schwefelsäure, Nitrosylschwefelsäure in Gegenwart von Borsäure[5]). Letztgenanntes System oxydiert Methyl-chinizarin, bei dem die Elbssche Methode versagt, zu Chinizarincarbonsäure, ohne dabei neue Hydroxylgruppen einzuführen.

Schließlich ist auch Chromsäure, im Überschuß angewandt, bei längerem Kochen fähig, Methylgruppen zu oxydieren; doch sind die Ausbeuten nicht sehr gut. Anthrachinon-2-carbonsäure wurde z. B. in einer Ausbeute von nur 40 % erhalten[6]). Als gute Darstellungsmethode der α-Carbonsäure kommt die Oxydation von Benzanthron[7]) und von Aceanthrenchinon[8]) mit Chromsäure in Eisessig oder siedender verdünnter Schwefelsäure in Betracht. Aus

---

[1]) Elbs, J. pr. [2] **41**, 1 (1890). — Elbs und Eurich, B. **20**, 1361 (1887). — Elbs und Günther, B. **20**, 1364 (1887). — Heller und Schülke, B. **41**, 3638 (1908). — Willgerodt und Maffezzoli, J. pr. [2] **82**, 205 (1910). — O. Fischer und Ziegler, J. pr. [2] **86**, 293 (1912). — Seer, W.Ak. **120**, 23 (1911).

[2]) Bad., D.R.P. 229394 (1909); Frdl. **10**, 601. — Terres, B. **46**, 1638 (1913).

[3]) Bad., D.R.P. 250742 (1911); Frdl. **11**, 594; 259365 (1912); Frdl. **11**, 595.

[4]) O. Fischer und Sapper, J. pr. [2] **83**, 207 (1911).

[5]) Bayer, D.R.P. 273341 (1913); Frdl. **12**, 436. — Ullmann und Schmidt, B. **52**, 2111 (1919).

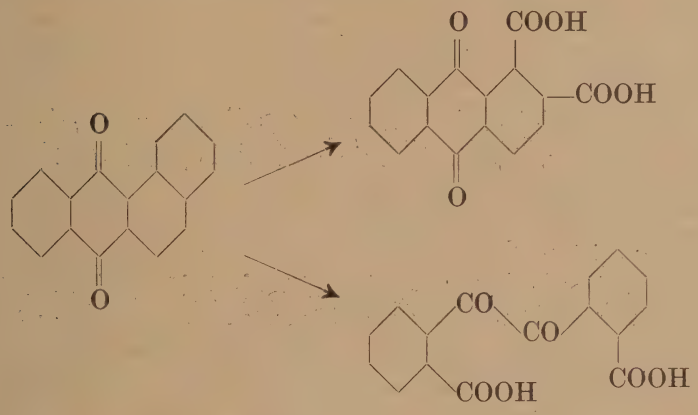
[6]) Liebermann und Glock, B. **17**, 888 (1884).

[7]) A. G. Perkin, Soc. **117**, 706 (1920). — Barnett, Cook und Grainger, B. **57**, 1775 (1924).

[8]) Liebermann und Zsuffa, B. **44**, 208 (1911).

Benzanthron entsteht die Säure fast quantitativ. Auch die gechlorten Aceanthrenchinone sind sämtlich auf diese Weise in die entsprechenden Säuren überzuführen[1])

Beim 1,2-Benzanthrachinon[2]) werden nach der Elbs'schen Methode innerhalb 4 Stunden nur 22 % der theoretischen Menge an 1,2-Dicarbonsäure erhalten, mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung dagegen 75 %. In neutraler Lösung nimmt die Oxydation mit Permanganat vornehmlich einen anderen Verlauf: es wird überwiegend nicht der aufgepfropfte Kern, sondern der mit ihm kondensierte Anthrachinonkern gesprengt:

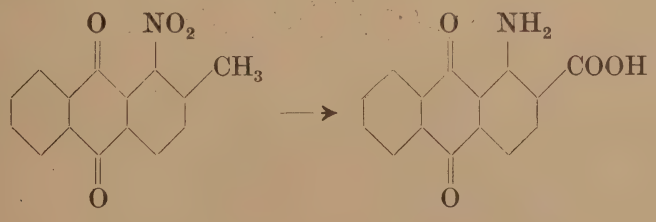



Bei Versuchen, 2-Brom-3-methyl-anthrachinon mit Salpetersäure im Rohr zu oxydieren, erhielten Heller und Müller-Bardorff[3]) nur schlechte Resultate.

Um so leichter konnte die entsprechende Brom-methyl-benzoyl-benzoesäure mit Permanganat zu einer Dicarbonsäure oxydiert werden, die sich glatt zur gesuchten Säure kondensieren ließ.

Mit 90—100 % Ausbeute lassen sich die beiden aus Tetralin und Phthalanhydrid leicht zugänglichen Tetrahydro-benzanthrachinone mit Chromsäure zu den beiden *o*-Dicarbonsäuren oxydieren[4]).

Unter intramolekulare Oxydation der Methylgruppe vermag 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon in 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure überzugehen, wenn es mit alkoholischer Kalilauge gekocht wird[5]):




[1]) Butescu, B. **46**, 212 (1913).

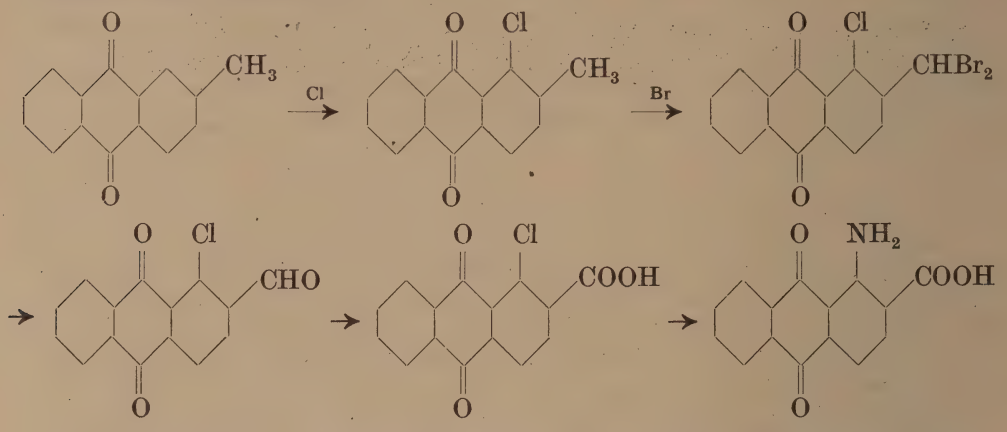
[2]) Scholl und Schwinger, B. **44**, 2992 (1911). — Scholl, D.R.P. 241624 (1910); Frdl. **10**, 599; D.R.P. 243077 (1911); Frdl. **10**, 600.

[3]) Heller und Müller-Bardorff, B. **58**, 497 (1925).

[4]) Tetralinges. und Schroeter, D.R.P. 408117 (1921); Frdl. **14**, 844.

[5]) Scholl, M. **34**, 1011 (1913).

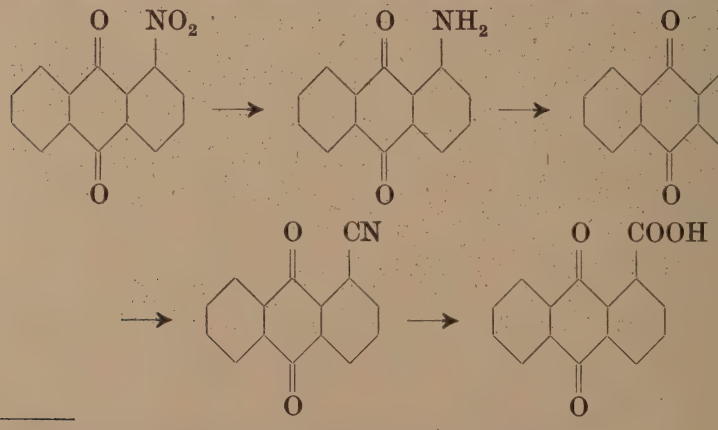
4. Man kann auch mit guter Ausbeute auf dem umständlicheren Wege *über die Aldehyde* Carbonsäuren des Anthrachinons aus seinen Homologen gewinnen[1]). Ullmann und Bincer[2]) stellten z. B. aus 2-Methyl-anthrachinon, das ja leicht zugänglich ist, auf folgende Weise 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure dar:




Die Ausbeute an Chlor-carbonsäure betrug 80 %, berechnet auf Chlormethyl-anthrachinon. Als Oxydationsmittel für den Aldehyd dient Chromsäure in siedendem Eisessig. Kocht man 2-(ω-Dibrommethyl)-anthrachinon in Eisessig mit Chromsäure, so bildet sich unter Austritt von Brom direkt die Säure[3]).

Aus 1-Nitro-anthrachinon-6-aldehyd erhielt Eckert[4]) durch Oxydation mit Chromsäure die 1-Nitro-anthrachinon-6-carbonsäure, die bei Reduktion die Aminosäure, beim Umsatz mit methylalkoholischem Kali die Methoxysäure lieferte.

4. Bisweilen kann man auch mit recht guter Ausbeute mit Hilfe der *Sandmeyerschen Reaktion* von Aminen über die Nitrile zu den Säuren gelangen. 1-Nitro-anthrachinon z. B. läßt sich mit 70 % Ausbeute in die Säure überführen[5]). Man reduziert zum Amin, diazotiert dieses, verwandelt mit Kupfercyanid in das Nitril und verseift letzteres mit starker, warmer Schwefelsäure:



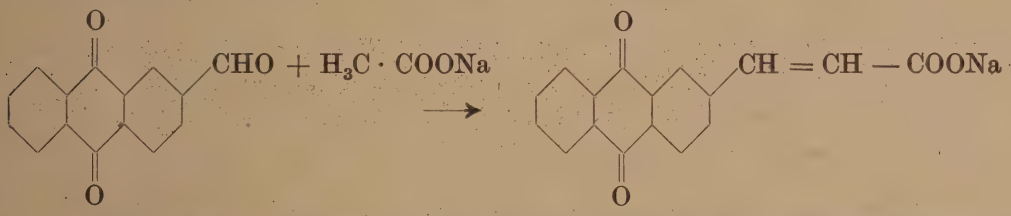

[1]) Ullmann und Dasgupta, B. 47, 561 (1914).
[2]) Ullmann und Bincer, B. 49, 735 (1916).
[3]) O. Fischer, J. pr. [2] 79, 561 (1909). [4]) Eckert, M. 35, 289 (1914).
[5]) Ullmann und v. d. Schalk, A. 388, 217 (1912).

Auch Derivate wie 2-Brom-, 4-Chlor- und 5-Nitro-anthrachinon-1-carbonsäure, auch 2-Carbonsäuren können so gut dargestellt werden[1]). In anderen Fällen wiederum liefert diese Methode nur unbefriedigende Resultate; so kann z. B. 1-Chlor-2-amino-anthrachinon auf diesem Wege nur mit 28% Ausbeute in die Säure verwandelt werden[2]), und bei 2-Methyl-1-amino-anthrachinon versagt sie ganz, weil Kupfercyanid lediglich reduzierend auf das Diazoniumsalz wirkt, also 2-Methyl-anthrachinon erzeugt[3]).

5. Aus Anthrachinonsulfosäuren bilden sich *Nitrile* bei der Destillation mit Kaliumcyanid nur in minimaler Menge; aus der $\alpha$-Sulfosäure erhält man z. B. nur 1% $\alpha$-Nitril[4]).

6. *Anthracen-carbonsäuren* können natürlich auch zu Anthrachinon-carbonsäuren oxydiert werden, und man kann auch in einer Operation durch fortgesetztes Kochen mit Chromsäure in Eisessig aus Anthracen-homologen die Anthrachinon-carbonsäuren darstellen[5]). Schließlich können auch Anthracen-nitrile zu Anthrachinon-nitrilen oxydiert und dann verseift werden[6]).

7. Einige *Säuren mit der Carboxylgruppe in der* (ungesättigten) *Seitenkette* lassen sich durch Perkinsche Synthese aus Anthrachinon-aldehyden oder auch $\omega$-Dihalogen-methyl-anthrachinonen und Acetanhydrid mit Natriumacetat darstellen[7]):




$\beta$(2-Anthrachinonyl)-acrylsäure und ihr Nitro- sowie Aminoderivat sind so gewonnen worden.

*Eigenschaften und funktionelle Derivate.*

Die Anthrachinon-carbonsäuren sind kaum gefärbte, sehr hoch schmelzende Substanzen, die sich unzersetzt nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln sublimieren lassen, weil sie mit mehr oder minder großer Leichtigkeit Kohlendioxyd abspalten. Durch wiederholtes Sublimieren über heißen Asbest kann man diese Abspaltung vollständig machen. Sie lösen sich glatt in Alkalien auch Ammoniak und, zum Unterschied von den Oxy-anthrachinonen, auch in Natriumacetat- und Ammoniumoxalatlösungen[8]). Man kann diesen Unterschied zur Trennung benutzen.

*o*-Dicarbonsäuren geben beim Erhitzen für sich oder besser mit Acetanhydrid leicht die *Anhydride*. Das 2,3-Anhydrid kann durch Schmelzen mit Harnstoff oder Ammoniumrhodanid, auch Erhitzen mit Ammoniak in das

[1]) Höchst, D.R.P. 271790 (1913); Frdl. 11, 593. — Ullmann, D.R.P. 243788 (1909); Frdl. 10, 598. — Höchst, D.R.P. 275517 (1913); Frdl. 12, 444. — Schaarschmidt, A. 405, 115 (1914).

[2]) Ullmann und Bincer, B. 49, 735 (1916). [3]) Terres, B. 46, 1646 (1913).

[4]) Dienel, B. 39, 932 (1906). — Ullmann und v. d. Schalk, A. 388, 217 (1912).

[5]) Weiler, B. 7, 1186 (1874). — Liebermann und v. Rath, B. 8, 248 (1875). — Wachendorff und Zincke, B. 10, 1483 (1877).

[6]) Dienel, B. 39, 932 (1906). [7]) Bayer, D.R.P. 282265 (1913); Frdl. 12, 447.

[8]) Hammerschlag, B. 11, 82 (1878).

Imid übergeführt werden; es läßt sich ferner durch Zinkchlorid mit Resorcin zu einem nur schwach fluoreszierenden, bromierbaren Fluoreszein sowie mit Chinaldin kondensieren[1]).

Die Säuren lassen sich in Schwefelsäuremonohydrat bei 125° *chlorieren*; es werden dabei aber auch in Gegenwart überschüssigen Chlors nicht wie beim Anthrachinon vier, sondern nur zwei Atome Chlor aufgenommen, und zwar wandert das Halogen in den carboxylfreien Kern in 1,4-Stellung, denn mit *p*-Toluidin entstehen aus den Halogenderivaten Körper vom Typus des Chinizaringrüns[2]). Gegen Brom ist die β-Säure noch bei 200° widerstandsfähig[3]). *Nitrierung* und *Sulfierung* erfolgen ohne Schwierigkeiten.

Die *Ester* entstehen leicht aus den Chloriden oder beim Erhitzen der Säuren mit den Alkoholen in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln wie Schwefelsäure, Salzsäure, Thionylchlorid.

Die *Chloride*, nach üblicher Methode mit Phosphorpentachlorid zu erhalten, sind sehr beständig gegen Wasser. Es wurden z. B. bei 120stündigem Stehen des β-Chlorids mit Wasser nur 7,5 % verseift[4]). Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid ist zum Acylieren von Amino-anthrachinonen[5]) und aromatischen Aminen[6]) verwandt worden, wobei Küpenfarbstoffe entstanden; besonders günstige Effekte werden aber mit diesen Acylierungen durchaus nicht erzielt.

Als Trichloride sind die beim Halogenieren mit großem Halogenüberschuß aus Methyl-anthrachinonen entstehenden ω-Trihalogenderivate aufzufassen. Ihr Übergang in die Säure erfolgt nicht allzu leicht; das 2-(ω-Tribrom)-methyl-anthrachinon z. B. liefert die Säure beim Erhitzen mit Kalkmilch auf 180°[7]).

Die *Amide* sind resistenter gegen Verseifung als die der Benzolreihe, auch beständiger als die entsprechenden Anthracen-carbonsäureamide. Anthrachinon-2-carbonsäureamid läßt sich z. B. durch kalte konzentrierte Schwefelsäure nicht verseifen und wird auch erst durch starkes kochendes Alkali angegriffen[8]). Das Halbamid der 2,3-Dicarbonsäure ließ sich zur Aminosäure nur schwer mit Natriumhypobromit abbauen, bedeutend glatter mit Natriumhypochlorit und quantitativ mit Jodosobenzol[9]). Auch beim 1-Nitro-2-carbonsäureamid machte der *Hofmannsche Abbau* Schwierigkeiten, die aber überwunden wurden, als das Amid in äußerst feiner Verteilung in Reaktion gebracht wurde[10]). Das α-Carbonsäureamid konnten Graebe und Blumenfeld[11]) in fein verteiltem Zustand durch Hypobromit zum Amin abbauen.

*Anthrachinon-nitrile* sind leicht zu den Säuren verseifbar. Die α-Nitrile sind durch tiefblaue Farbe ihrer Küpen ausgezeichnet[12]).

[1]) Willgerodt und Maffezzoli, J. pr. [2] 82, 205 (1910).
[2]) Bayer, D.R.P. 255121 (1912); Frdl. 11, 596.
[3]) Liebermann und Glock, B. 17, 888 (1884).
[4]) Liebermann und Glock, B. 17, 888 (1884).
[5]) Seer und Weitzenböck, M. 31, 371 (1910).
[6]) Bad., D.R.P. 215182 (1908); Frdl. 9, 757; 236442 (1910); Frdl. 10, 633.
[7]) Eckert, M. 35, 289 (1914).
[8]) Liebermann und Glock, B. 17, 888 (1884).
[9]) Willgerodt und Maffezzoli, J. pr. [2] 82, 205 (1910).
[10]) Terres, B. 46, 1638 (1913).
[11]) Graebe und Blumenfeld, B. 30, 1116 (1897).
[12]) Höchst, D.R.P. 271790 (1913); Frdl. 11, 593. — Schaarschmidt, A. 405, 115 (1914).

Tabelle 52.
**Anthrachinon-carbonsäuren.**

| Stellung der Carboxyl-gruppen | Schmelz-punkt d. Säure | Schmelz-punkt d. Anhydr. | Darstellung[3]) | Autor |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 293—294° (korr.) | — | I, IV | Graebe u. Leonhardt, A. **290**, 231. — Ullmann u. v. d. Schalk, A. **388**, 217. — O. Fischer u. Sapper, J. pr. [2] **83**, 207. |
| | 280° | — | | Nietzki, B. **10**, 2013. — Hammerschlag, B. **11**, 82 |
| | 282° | — | | Weiler, B. **7**, 1186 |
| 2 | 285° | — | II mit $CrO_3$ aus Methyl-a. | Liebermann u. Bischof, B. **13**, 49 |
| | 284—285°[1]) | — | | O. Fischer, J. pr. [2] **79**, 558 |
| | 290° (korr.) | — | | |
| 1,2 | 267—268° (Zers.) | 319—321° | II aus Benzanthrachinon | Scholl u. Schwinger, B. **44**, 2992 |
| | 270°[2]) | 322—324° | | |
| 1,3 | > 330° | — | II mit $HNO_3$ aus Dimethyl-a. | Elbs, J. pr. [2] **41**, 21 |
| 1,4 | > 300° | — | II mit $HNO_3$ aus Dimethyl-a. | Elbs, J. pr. [2] **41**, 29 |
| | 315—316° (Zers.) | — | II mit $HNO_3$ aus Methyl-iso-propyl-a. | Philips, Am. Soc. **46**, 2533 |
| 1,6 od. 1,7 | 416° (korr.) | — | II mit $CrO_3$ aus Dimethyl-a. | Lavaux, A. ch. [8] **21**, 135 |
| 2,3 | 336—338° | 334—336° | II mit $CrO_3$ aus Benzanthrach. | Schroeter, B. **54**, 2242 |
| | 340° | 290° | II mit $HNO_3$ aus Dimethyl-a. | Elbs, J. pr. [2] **41**, 8 |
| | > 340° | — | II mit $HNO_3$ aus Dimethyl-a. | Heller, B. **43**, 2891 |
| | > 350° | > 300° | II mit $HNO_3$ aus Dimethyl-a. | Fairbourne, Soc. **119**, 157? |
| 2,6 | > 400° | — | II mit $HNO_3$ aus Dimethyl-a. | Seer, M. **32**, 147 |
| 1,2,4 | > 320° | — | II mit $HNO_3$ aus Trimethyl-a. | Elbs, J. pr. [2] **41**, 126 |
| 1,3,6 | > 300° | — | II mit $HNO_3$ aus Trimethyl-a. | Elbs, J. pr. [2] **41**, 144 |
| 1,3,5,7 | > 300° | — | II mit $HNO_3$ aus Tetramethyl-a. | Seer, M. **33**, 33 |

### d) Chlor-, Nitro-, Amino- und Oxy-anthrachinon-carbonsäuren.

Zahlreiche solcher Carbonsäuren sind beschrieben worden. Als Farbstoffe besitzen nur sehr wenige dieser Derivate Bedeutung; einige von ihnen sind aber wichtige *Zwischenprodukte für Farbstoffe*, und andere stehen in naher Beziehung zu *Naturstoffen* oder sind selbst solche. Umsetzungen, die sich mehr auf die einzelnen Substituenten beziehen, sollen in diesem Abschnitt weniger behandelt werden als die Beziehungen der Carboxylgruppe zu den anderen Substituenten sowie die Einführung und Eliminierung der Carboxylgruppe.

Die zu besprechenden Derivate werden entweder aus Anthrachinoncarbonsäuren durch Einführung der anderen Substituenten gewonnen, oder durch Oxydation von Methyl- oder Aldehydgruppen sowie Verseifung von

[1]) Nicht sublimiert. [2]) Bei raschem Erhitzen. [3]) Bedeutung der Ziffern s. S. 491.

Cyangruppen in geeigneten Anthrachinonderivaten. Die Oxydationsmethoden sind meist die gleichen wie bei den Aldehyden und Methylanthrachinonen selbst (vgl. S. 492, 494).

### Halogen-anthrachinon-carbonsäuren.

Sie werden entweder aus Chlor-methyl-anthrachinonen oder durch Chlorieren der Carbonsäuren gewonnen. Dabei entstehen nicht, wie beim Anthrachinon, Tetrachlorderivate, sondern nur heteronukleare 1,4-Dichlorderivate[1]).

*1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure* ist die wichtigste der Gruppe. Man gewinnt sie durch Oxydation des 1-Chlor-2-methyl-anthrachinons[2]) oder viel einfacher aus 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon durch Chlorieren in Nitrobenzol, wobei gleichzeitig die Nitrogruppe durch Chlor ersetzt und die Methylgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert wird[3]) (vgl. das Schema auf S. 499). Sie dient als Ausgangsmaterial für Acridone, Thioxanthone und 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure.

*1-Chlor-anthrachinon-4-carbonsäure* ist aus 1-Chlor-4-amino-anthrachinon über das Diazoniumsalz und Nitril[4]) oder einfacher aus 1-Chlor-4-methyl-anthrachinon durch Oxydation mit Chlor in Nitrobenzol[5]) zugänglich.

*2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure* entsteht bei der Oxydation des Chlormethyl-anthrachinons.

Chlorierte Anthrachinon-1,2-dicarbonsäuren sind durch Oxydation chlorierter 1,2-Benzanthrachinone mit Permanganat erhalten worden[6]).

### Nitro-anthrachinon-carbonsäuren.

Beim Nitrieren der 2-Carbonsäure tritt die Nitrogruppe heteronukleär ein. Die praktisch wichtige *1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure* ist aber durch Oxydation des leicht zugänglichen 1-Nitro-2-methyl-anthrachinons zu erhalten, das freilich der Oxydation einen ähnlichen Widerstand entgegensetzt wie *o*-Nitrotoluol[7]). Am besten oxydiert man mit Chromsäure in Salpetersäure.

*1-Nitro-anthrachinon-6-carbonsäure* ist über den Aldehyd zugänglich, der beim Nitrieren des Anthrachinon-2-aldehyds entsteht[8]).

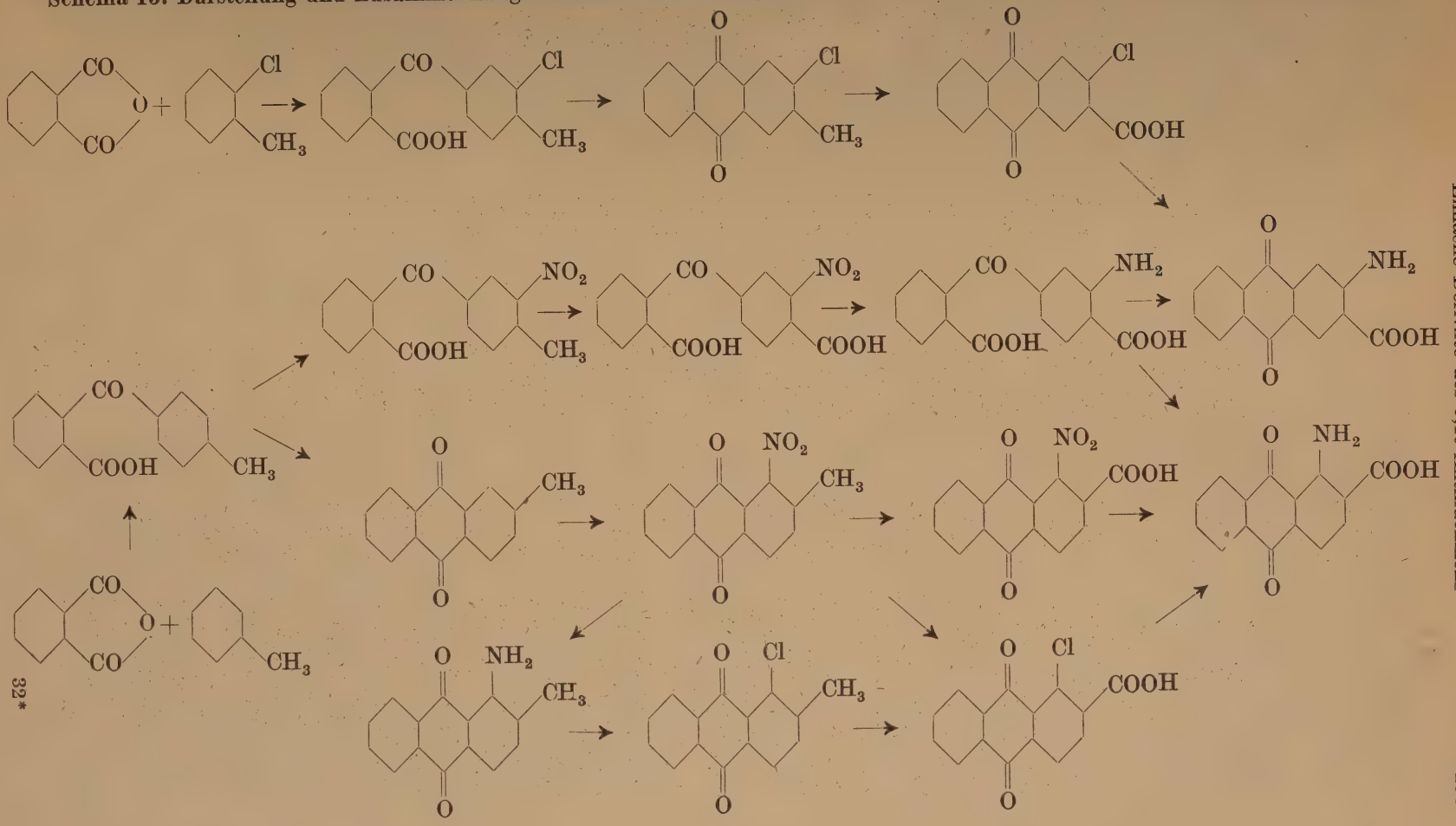
### Amino-anthrachinon-carbonsäuren.

Sie werden meist durch Austausch von Halogen gegen Aminogruppen oder Aminreste gewonnen. 1,4-Dichlor-anthrachinon-6-carbonsäure liefert z. B. mit *p*-Toluidin einen chinizaringrünartigen Farbstoff[9]).

Von großer Bedeutung sind die *1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäuren*; die N-Arylderivate besonders als Ausgangsmaterial für Acridone. Sie alle können aus 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure gewonnen werden[10]); der

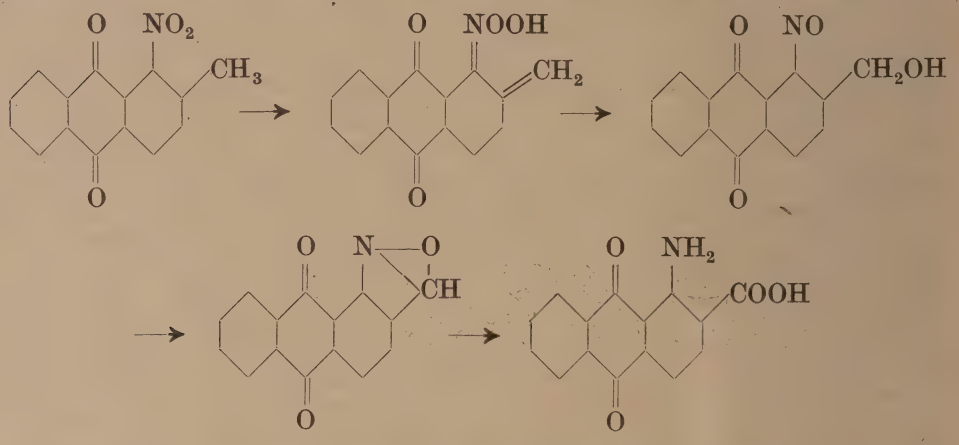
[1]) Bayer, D.R.P. 255121 (1912); Frdl. 11, 596.
[2]) Bad., D.R.P. 250742 (1911); Frdl. 11, 594.
[3]) Bad., D.R.P. 250742 (1911); Frdl. 11, 594.
[4]) Ullmann, D.R.P. 243788 (1909); Frdl. 10, 598.
[5]) Bad., D.R.P. 259365 (1912); Frdl. 11, 595.
[6]) Scholl, D.R.P. 243077 (1911); Frdl. 10, 600.
[7]) Bad., D.R.P. 229394 (1909); Frdl. 10, 601. — Terres, B. 46, 1638 (1913).
[8]) Eckert, M. 35, 289 (1914).
[9]) Bayer, D.R.P. 255121 (1912); Frdl. 11, 596.
[10]) Bad., D.R.P. 247411 (1911); Frdl. 10, 602.

**Schema 15: Darstellung und Zusammenhänge zwischen den wichtigsten Chlor-, Nitro- und Amino-anthrachinon-carbonsäuren.**



Austausch des Halogens ist in diesem Fall jedoch außerordentlich erleichtert, wenn statt der freien Säure die Ester, besonders die aromatischen verwandt werden[1]). Bei der Kondensation der Chlor-carbonsäure mit Amino-anthrachinonen wird der größte Teil unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzt.

Die *1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure* selbst läßt sich natürlich auch durch Reduktion der Nitro-carbonsäure darstellen (vgl. das Schema auf S. 499). Interessant ist ihre Bildung beim Erhitzen des 1-Nitro-2-methyl-anthrachinons mit alkoholischer Kalilauge[2]). Hierbei findet eine intramolekulare Umlagerung statt, bei der wohl folgende Phasen durchlaufen werden:




Man hat den Säurerest der Aminosäure mit Hilfe ihres Chlorids unter anderem auch in Amino-anthrachinone eingeführt[3]).

*1-Amino-anthrachinon-6-carbonsäure* ist aus der Nitrosäure gewonnen worden[4]).

Amino- wie auch Carboxylgruppe können auch schon vor dem Anthrachinonringschluß vorgebildet sein. Geht man von *p*-Toluyl-*o*-benzoesäure aus, nitriert sie (einheitlicher Verlauf!), oxydiert mit Permanganat und reduziert darauf, so entstehen beim Ringschluß ca. 70% der *2-Amino-anthrachinon-3-carbonsäure* und ca. 30% der *1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure*[5]).

### Oxy-anthrachinon-carbonsäuren.

Zur Einführung der Hydroxylgruppen dienen die beiden auch sonst gebrauchten wichtigsten Methoden: direkte Hydroxylierung und Kalischmelze besonders von Sulfosäuren. Die Carboxylgruppen werden vornehmlich durch Oxydation von Methylgruppen erhalten.

Wir trennen von vorneherein die unwichtigere Gruppe der heteronukleären Derivate von der Gruppe der homonukleären.

Die heteronukleären sind sämtlich $\beta$-Carbonsäuren, weil meist aus der am leichtesten zugänglichen Anthrachinon-2-carbonsäure gewonnen.

---

[1]) Bad., D.R.P. 256344 (1912); Frdl. **11**, 597; 267211 (1912); Frdl. **11**, 598.
[2]) Scholl, M. **34**, 1011 (1913).
[3]) Bad., D.R.P. 403395 (1922); Frdl. **14**, 870,
[4]) Eckert, M. **35**, 289 (1914).
[5]) Agfa, D.R.P. 248838 (1911); Frdl. **10**, 604.

*2-Oxy-anthrachinon-6- oder -7-carbonsäure* entsteht durch Alkalischmelze der Anthrachinon-2-carbonsäure unabhängig von den Bedingungen der Schmelze[1]). Sie ist sehr stabil, zersetzt sich z. B. bei 300° nur zu ca. 25% unter Kohlensäureabspaltung und bleibt, mit Natronkalk auf 300° erhitzt, überhaupt unverändert.

*Alizarin-6- oder -7-carbonsäure* wird bei der Alkalischmelze der durch Sulfieren der 2-Carbonsäure entstehenden Sulfosäuren erhalten[2]). Sie ist noch beständiger als die Monoxycarbonsäure. Ihre heteronukleare Natur ergibt sich aus der Bildung von (hydroxylfreier) Trimellithsäure beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure.

*Purpurin-6- oder -7-carbonsäure* bildet sich aus der vorigen durch Oxydation mit Arsensäure[3]).

*Chinizarin-6-carbonsäure* wurde aus Anthrachinon-2-carbonsäure durch Hydroxylierung mittels Nitrosylschwefelsäure in Gegenwart von Borsäure gewonnen[4]).

*Chrysazin-3-carbonsäure* oder **Rhein** entsteht bei der Oxydation von Barbaloin, Aloeemodin, Chrysarobin und Chrysophansäure mit Chromsäure[5]). Das Rhein kommt auch frei und glykosidisch in verschiedenen Rheumarten vor.

Die Überführung der Säure in das 1,3,8-Trioxy-anthrachinon diente zur Erkenntnis der Konstitution der Chrysophansäure[6]). Man kann Rhein auch über das Amid und Amin in Chrysazin überführen[7]).

*1,3,8-Trioxy-anthrachinon-6-carbonsäure* oder **Emodinsäure** kann nur durch Oxydation des Triacetats vom Frangula-Emodin mit Chromsäure, nicht direkt aus Frangula-Emodin gewonnen werden[8]). Die Säure ist sehr stabil und läßt sich deshalb nicht durch Erhitzen, sondern nur über das Amid, Amin und Diazoniumsalz zum 1,3,8-Trioxy-anthrachinon abbauen[9]). Dieser Abbau diente als Konstitutionsbeweis für Frangula-Emodin.

Die homonukläreu Derivate sind überwiegend $\beta$-Carbonsäuren.

*1-Oxy-anthrachinon-2-carbonsäure* wurde aus der Amino-säure durch Sandmeyersche Reaktion erhalten[10]).

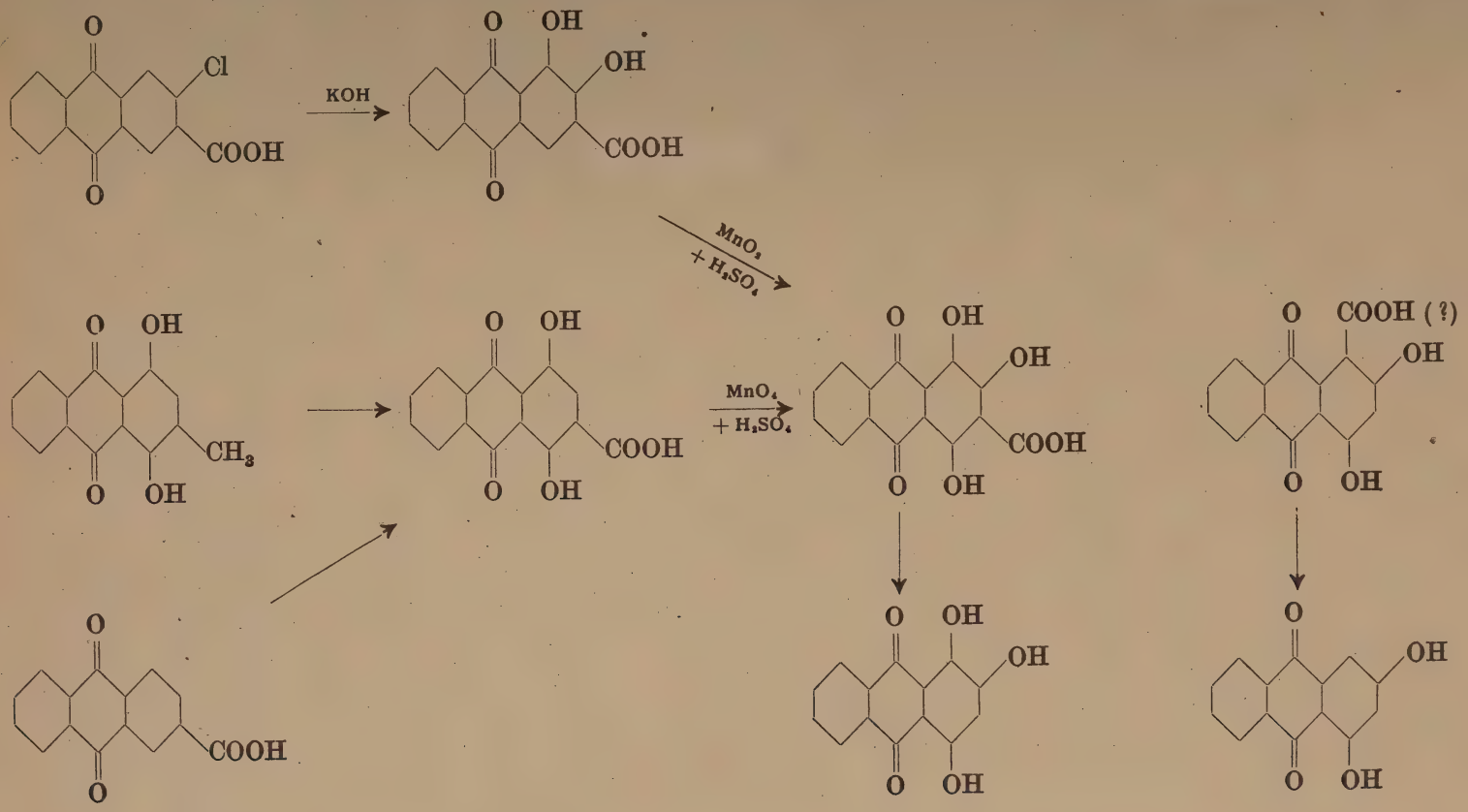
*1-Oxy-anthrachinon-4-carbonsäure* entsteht aus dem Oxy-methyl-anthrachinon durch Oxydation[11]).

*Alizarin-3-carbonsäure* wurde bei der Alkalischmelze von 2-Halogen-anthrachinon-3-carbonsäure erhalten[12]).

*Chinizarin-2-carbonsäure* ist aus 2-Methyl-chinizarin durch Oxydation mit Nitrosylschwefelsäure erhältlich[13]). Wie die vorige kann sie zu Pseudopurpurin (s. u.) oxydiert werden.

[1]) Hammerschlag, B. **11**, 82 (1878).
[2]) Hammerschlag, B. **11**, 82 (1878). — Perkin und Cope, Soc. **65**, 847 (1894).
[3]) Perkin und Cope, Soc. **65**, 848 (1894).
[4]) Bayer, D.R.P. 84505 (1895); Frdl. **4**, 300; 273341 (1914); Frdl. **12**, 436.
[5]) Oesterle und Riat, Arch. d. Pharmacie **247**, 414 (1909). — O. Fischer, Falco und Groß, J. pr. [2] **83**, 208 (1910). — O. Fischer und Groß, J. pr. [2] **84**, 369 (1911).
[6]) Oesterle, Arch. d. Pharmacie **250**, 301 (1912).
[7]) Oesterle, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **49**, 661 (1911).
[8]) O. Fischer und Groß, J. pr. [2] **84**, 376 (1911). — Eder und Hauser, Helv. **8**, 126 (1925).
[9]) Eder und Hauser, Helv. **8**, 126 (1925).
[10]) Scholl, Kuoch und Lieb, M. **34**, 1011 (1913).
[11]) Birukoff, B. **20**, 2438 (1887).
[12]) Bayer, D.R.P. 260765 (1911); Frdl. **11**, 591.
[13]) Bayer, D.R.P. 273341 (1913); Frdl. **12**, 436.

**Schema 16: Die Beziehungen zwischen den homonukleären Oxy-anthrachinon-carbonsäuren.**



## Tabelle 53.

## Methyl-, Nitro-, Chlor-, Amino- und Oxy-anthrachinon-carbonsäuren.

| | Schmelzpunkt | Farbe | Farbe der Lösung in Alkali | Autor |
|---|---|---|---|---|
| 3-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure | 246—247° | farblos | farblos | Wachendorff u. Zincke, B. 10, 1483. — Bad., D.R.P. 259365 |
| 6- oder 7-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure | 276°<br>283° (korr.) | hellgelb | — | Lavaux, A. ch. [8] 21, 134 |
| 6-Methyl-anthrachinon-2-carbonsäure | 340° (korr.) | gelb | — | Lavaux, A. ch. [8] 21, 139 |
| 2- oder 3-Chlor-anthrachinon-1-carbonsäure | 297—299° | — | — | Scholl u. Seer, B. 55, 116 |
| 4-Chlor-anthrachinon-1-carbonsäure | 229—230° | gelb | fast farblos | Bad., D.R.P. 259365 |
| | 228° | | | Ullmann, D.R.P. 243788 |
| | 228—229° | | | Heller u. Schülke, B. 41, 3638 |
| 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure | 267—268° | hellgelb | — | Bad., D.R.P. 250742 |
| 3-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure | 280° | schwach gelblich | fast farblos | Heller u. Schülke, B. 41, 3638 |
| 1,4-Dichlor-anthrachinon-2-carbonsäure | 246—248° | gelb | — | Bad., D.R.P. 250742 |
| 1,4-Dichlor-anthrachinon-5-carbonsäure | 240—241° | gelb | — | Bayer, D.R.P. 255121 |
| 1,5-Dichlor-anthrachinon-4-carbonsäure | 250° | gelb | — | Butescu, B. 46, 212 |
| 1,8-Dichlor-anthrachinon-5-carbonsäure | 240° | gelb | — | Butescu, B. 46, 212 |
| 1-Oxy-anthrachinon-4-carbonsäure | 236—238° (Zers.) | gelb | — | Birukoff, B. 20, 2438 |
| 6- oder 7-Oxy-anthrachinon-2-carbonsäure | 314° | gelb | — | Perkin u. Cope, Soc. 65, 846 |
| 1,4-Dioxy-anthrachinon-2-carbonsäure | 249—250° (korr.) | karminrot | blau | Ullmann u. Schmidt, B. 52, 2111 |
| 1,4-Dioxy-anthrachinon-6-carbonsäure | — | orange | blau | Bayer, D.R.P. 84505 |
| 1,3-Dioxy-anthrachinon-4-carbonsäure (Munjistin) | 231° | gelb | rot | Schunck u. Roemer, B. 10, 172. — Perkin u. Hummel, Soc. 31, 667 |
| 1,8-Dioxy-anthrachinon-3-carbonsäure (Rhein) | 321—321,5° | gelb | rot | Oesterle u. Tisza, Schwz. Wochenschr. 46, 702. — O. Fischer u. Groß, J. pr. [2] 84, 374 |
| | 316° | | | Hesse, J. pr. [2] 77, 388 |
| 1,2,4-Trioxy-anthrachinon-3-carbonsäure (Pseudopurpurin) | 222—224° (Zers.) | rot | gelblichrot | Bayer, D.R.P. 260765 |
| | 218—220° | | | Liebermann u. Plath, B. 10, 1618 |
| 1,3,8-Trioxy-anthrachinon-6-carbonsäure (Emodinsäure) | 360° | orangerot | rotviolett | Eder u. Hauser, Helv. 8, 130 |
| | 350—353° | | | O. Fischer u. Groß, J. pr. [2] 84, 369 |

Tabelle 53 (Fortsetzung).

| | Schmelzpunkt | Farbe | Farbe der Lösung in Alkali | Autor |
|---|---|---|---|---|
| 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure | 285—287° | sehr hellgelb | — | Bad., D.R.P. 229394 |
| | 283° | | | Terres, B. 46, 1638 |
| 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure | 280° (Zers.) | orange | carminrot | Bad., D.R.P. 247411 |
| | 286° | | | Terres, B. 46, 1638 |
| | 291° (korr.) | | | Ullmann u. Bincer, B. 49, 735 |
| 2-Amino-anthrachinon-1-carbonsäure | 250—252° | lachsfarben | — | Perkin u. Spencer, Soc. 121, 474 |
| 3-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure | 362—363° | orange | violett | Willgerothu.Maffezzoli, J. pr. [2] 82, 205. — Ullmann u. Dasgupta, B. 47, 561 |

*Purpuroxanthin-2-* oder *-4-carbonsäure*, **Munjistin** wurde von Stenhouse[1]) im ostindischen Krapp (Rubia munjista) aufgefunden. Es ist auch in dem aus Krapp dargestellten rohen Purpurin enthalten[2]). Durch Erhitzen ist es ziemlich glatt in Purpuroxanthin überzuführen.

*Purpurin-3-carbonsäure*, **Pseudopurpurin** erkannten Schützenberger und Schiffert[3]) als Begleiter des aus Krapp gewonnenen Purpurins. Erstaunlich glatt läßt sich die Säure durch Hydroxylierung entweder der homonukleären Alizarin- oder Chinizarincarbonsäure mit Braunstein und Schwefelsäure schon bei niedriger Temperatur erhalten[4]). Hierdurch wurde Pseudopurpurin als $\beta$-Carbonsäure erkannt, während Perkin und Cope[5]) wegen ihrer Labilität in ihr eine $\alpha$-Carbonsäure erblickten. Die Kohlensäureabspaltung geht in der Tat bei ihr außerordentlich leicht vonstatten, schon beim Kochen in Wasser oder Alkohol.

Wegen der Schönheit, Licht- und Ölechtheit seines Tonerdelackes ist Pseudopurpurin für die Pigmentfarbenindustrie (als Künstlerfarbe) von großer Wichtigkeit. Man führt auch die höhere Lichtechtheit des aus natürlichem Krapp gewonnenen Krapplackes auf den Gehalt an Pseudopurpurin zurück. Als Begleiter des Purpurins ist es jedoch unerwünscht, weil es die Farbkraft vermindert; als Beizenfarbstoff ist es nämlich ganz unbrauchbar. Durch Erhitzen des Rohpurpurins läßt es sich leicht zerstören.

## 22. Verschiedene Stickstoffverbindungen des Anthrachinons.

### a) Nitrosoverbindungen.

Nitroso-anthrachinone, die nur in vereinzelten Fällen beschrieben worden sind, können *durch Oxydation aus Hydroxylaminen und Aminen* oder *durch Umlagerung aus Nitroverbindungen* erhalten werden.

[1]) Stenhouse, A. **130**, 325 (1864).

[2]) Schunck und Roemer, B. **10**, 172, 790 (1877); Soc. **31**, 666 (1877); **33**, 422 (1878). — Plath, B. **10**, 616 (1877).

[3]) Schützenberger und Schiffert, Bl. [2] **4**, 12 (1865). — Plath, B. **10**, 614 (1877). — Liebermann und Plath, B. **10**, 1618 (1877). — Rosenstiehl, A. ch. [5] **13**, 256 (1878). [4]) Bayer, D.R.P. 260765 (1911); Frdl. **11**, 591.

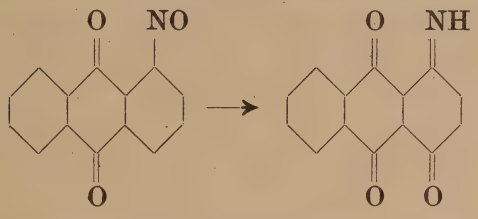
[5]) Perkin und Cope, Soc. **65**, 848 (1894).

So geht 1-Hydroxylamino-anthrachinon, in alkalischer Lösung mit Luftsauerstoff oxydiert, in 1-Nitroso-anthrachinon über[1]).

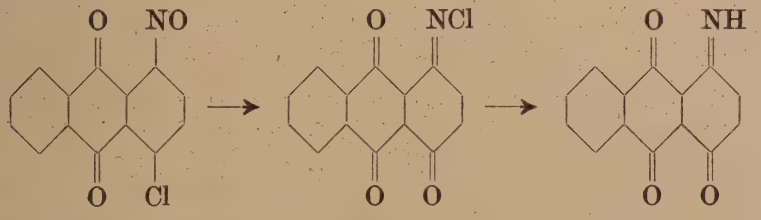
Bei der Reduktion der 1-Nitro-anthrachinon-2-sulfosäure erhielt Wacker[2]) die Hydroxylamino-sulfosäure, aus der er durch Oxydation mit alkalischem Kaliumferricyanid 1-Nitroso-anthrachinon-2-sulfosäure darstellen konnte, die sich durch Glucose dann wieder zum Hydroxylaminderivat reduzieren ließ. Auch andere Hydroxylamino-anthrachinone lassen sich so zu Nitrosokörpern oxydieren.

Amino-anthrachinone können gleichfalls zu Nitroso-anthrachinonen oxydiert werden, am besten mit Sulfomonopersäure. So erhielt Kopetschni[3]) auch das einfache 1-Nitroso-anthrachinon. Durch Chromsäure werden die Nitroso-anthrachinone leicht zu Nitro-anthrachinonen oxydiert.

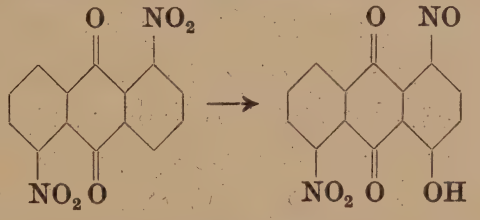
Schwefelsäure, Monohydrat und schwaches Oleum lagern $\alpha$-Nitroso-anthrachinone bei gelindem Erwärmen in Chinon-imine um[4]):




1-Nitroso-4-chlor-anthrachinon gibt bei dieser Behandlung zunächst das Chinon-chlorimin, das aber schließlich gleichfalls in das Anthrachinon-1,4-chinonimin übergeht:




Von großer Bedeutung ist die von den Elberfelder Farbwerken[5]) zuerst beobachtete Umlagerung von Nitro-anthrachinonen in *p*-Nitroso-oxy-anthrachinone, z. B. von 1,5-Dinitro-anthrachinon in 1-Nitroso-4-oxy-5-nitro-anthrachinon durch vorsichtiges Erhitzen mit 30 %igem Oleum:

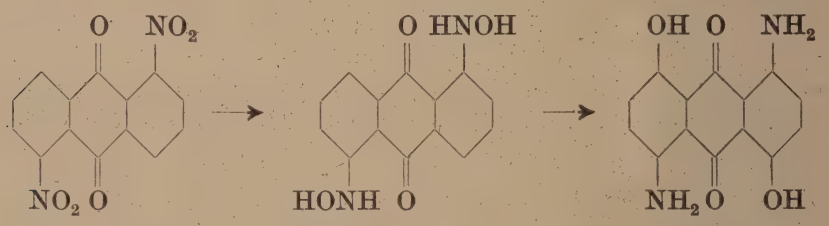



[1]) Beisler und Jones, Am. Soc. 44, 2296 (1922).
[2]) Wacker, B. 35, 666 (1902).
[3]) Kopetschni, D.R.P. 363930 (1922); Frdl. 14, 850. — Vgl. Beisler und Jones, Am. Soc. 44, 2296 (1922).
[4]) Kopetschni, D.R.P. 411531 (1923).
[5]) Bayer, D.R.P. 104282 (1899); Frdl. 5, 276.

Diese Umlagerung spielt eine Rolle bei der Überführung von $\alpha,\alpha$-Dinitro-anthrachinonen in Anthracenblaufarbstoffe, worüber im Kapitel Oxy-anthrachinone (S. 313 ff.) weitere Einzelheiten zu finden sind. Gleichfalls von Bedeutung für eben diese Darstellung von Anthracenblau sind die Hydroxylamino-anthrachinone.

### b) Hydroxylaminoverbindungen.

Sie wurden schon z. B. von Roemer[1]) als alkalilösliche Zwischenphase bei der *Reduktion von Nitro-anthrachinonen* zu den Aminen beobachtet. Man erhält sie leicht, wenn man Nitro-anthrachinone mit Natriumstannit vorsichtig bis eben zur Auflösung reduziert und dann sofort mit verdünnter Säure fällt[2]). Durch passende Wahl des Reduktionsmittels kann auch nur eine von zwei Nitrogruppen reduziert werden; als besonders geeignet erwies sich Phenylhydrazin[3]). Auch in der Schwefelsesquioxydschmelze (vgl. S. 313 ff.) entstehen zweifellos primär solche Hydroxylamine, wenn auch ihre Isolierung nicht gelingt, was aber auch bei ihrer großen Tendenz, in saurer Lösung sich in *p*-Amino-oxyverbindungen umzulagern, gar nicht erwartet werden kann:




Ist aber die *p*-Stellung bereits besetzt, wie bei der *p*-Dinitro-chrysazin-disulfosäure, so lassen sich auch aus der Sesquioxydschmelze leicht und in guter Ausbeute Hydroxylamine isolieren[4]).

Die Anthrachinonyl-hydroxylamine sind durch große Krystallisationsfähigkeit und relativ große Beständigkeit ausgezeichnet; bei sachgemäßem Arbeiten sind sie unschwer zu erhalten. Sie sind orange bis braunrot gefärbt und lösen sich, bis auf das in Natronlauge unlösliche 1-Nitro-8-hydroxylamino-anthrachinon mit grüner bis blauer Farbe in Alkalien. Sie können leicht zu Aminen reduziert und zu Nitroso- oder Nitroverbindungen oxydiert werden[5]). Durch starke Säuren werden sie rasch in *p*-Amino-oxy-anthrachinone umgelagert, wenn diese Reaktion aber glatt verlaufen soll, müssen bestimmte Bedingungen innegehalten werden. Bei Anwendung zu verdünnter Säure werden leicht Aminogruppen durch Hydroxyle ersetzt, und zu starke Schwefelsäure wirkt leicht hydroxylierend ein.

---

[1]) Roemer, B. **16**, 367 (1883).

[2]) R. E. Schmidt und Gattermann, B. **29**, 2934 (1896). — Bayer, D.R.P. 81694 (1893); Frdl. **4**, 302; 100137 (1897); Frdl. **5**, 249. — Höchst, D.R.P. 135409 (1901); Frdl. **6**, 386.

[3]) R. E. Schmidt und Gattermann, B. **29**, 2934 (1896).

[4]) Bayer, D.R.P. 119229 (1900); Frdl. **6**, 352.

[5]) Wacker, B. **35**, 666 (1902).

### c) Diazoniumsalze.

*Darstellung.*

Die *Diazotierung der Amino-anthrachinone*[1]) kann in dreierlei Weise vorgenommen werden, einmal, indem man einen Brei vom Sulfat oder Hydrochlorid des Amino-anthrachinons in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure suspendiert, oder, besser noch, in konzentriert schwefelsaurer Lösung diazotiert und schließlich nach der Methode von Hantzsch und Jochem mit Amylnitrit in Eisessig, die aber nicht immer zum Ziel führt[2]). Einen eigenartigen Modus des Diazotierens beschreibt Benda[3]). Er arbeitet nach der zweiten Methode, fügt aber nicht, wie üblich, die Nitritlösung langsam hinzu, sondern er fügt Nitrosylschwefelsäure rasch, in großem Überschuß und ohne besondere Kühlung hinzu, und er erreicht auf diese Weise eine ganz bedeutend raschere Diazotierung als nach der üblichen Methode.

Bemerkenswert ist auch die direkte Bildung des 1-Diazo-4-oxy-anthrachinons aus Anthrachinon und Nitrosylschwefelsäure in Gegenwart von Borsäure und Mercurosulfat[4]).

*Eigenschaften.*

Die (sauren) Diazoniumsulfate zeigen zum Teil bemerkenswerte Unterschiede in der Löslichkeit. Meist sind sie in Wasser schwer löslich, wie z. B. das 1- und das 1,5-Derivat; das 1,3- und 1,8-Derivat, sowie das 4-Chlor-anthrachinon-1-diazoniumchlorid sind jedoch leicht löslich[5]). Die Stabilität der Salze ist meist erstaunlich groß. 1,5-Bis-diazoniumsulfat z. B. ist bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen beständig und sein Verpuffungspunkt liegt erst bei 172°[6]); Anthrachinon-2-diazoniumchlorid ist weder durch Schlag noch durch Reibung oder Erhitzen zur Explosion zu bringen, es schmilzt nur unter Aufschäumen[7]). Auch in wäßriger Lösung sind die Salze haltbar, die des Anthrachinon-1-diazoniumchlorids kann sogar aufgekocht werden, ohne wesentliche Zersetzung zum 1-Oxy-anthrachinon zu erfahren[8]). Im allgemeinen überwiegt die Stabilität der $\alpha$-Verbindungen ein wenig die der $\beta$-Verbindungen[9]).

Durch *Oxydation* mit Hypochloriten oder Kaliumferricyanid können Diazoniumsalze[10]) und Isodiazotate[11]) des Anthrachinons in Nitramine bzw. deren Alkalisalze übergeführt werden:

---

[1]) Hier diejenigen Literaturstellen, an denen sich mehr oder minder ausführliche Angaben über die Diazotierung finden: Bayer, D.R.P. 131538 (1900); Frdl. 6, 311. — Lauth, C. r. 137, 662 (1903). — Kačer und Scholl, B. 37, 4185 (1904). — Scholl, B. 43, 354 (1910). — Scholl, M. 32, 708 (1911). — Ullmann und v. d. Schalk, A. 388, 203 (1912). — Gattermann, A. 393, 113 (1912). — Möhlau, B. 45, 2233 (1912). — Schaarschmidt, A. 405, 115 (1915); B. 49, 2679 (1916). — Benda, J. pr. [2] 95, 76 (1917). — Ullmann und Conzetti, B. 53, 828 (1920). — Gattermann und Rolfes, A. 425, 141 (1921).

[2]) Kaufler, B. 37, 62 (1904); Z. F. T. 2, 469 (1904). — Schaarschmidt, B. 49, 2678 (1916). [3]) Benda, J. pr. [2] 95, 76 (1917).

[4]) Bayer, D.R.P. 161954 (1904); Frdl. 8, 252.

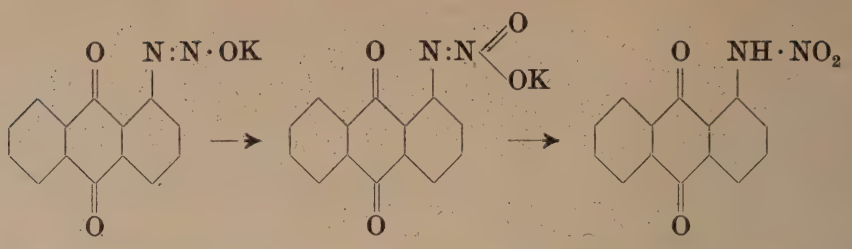
[5]) Kačer und Scholl, B. 37, 4185 (1904). — Schaarschmidt, B. 49, 2678 (1916). [6]) Kačer und Scholl, B. 37, 4185 (1904).

[7]) Kaufler, Z. F. T. 2, 469 (1904). [8]) Schaarschmidt, B. 49, 2678 (1916).

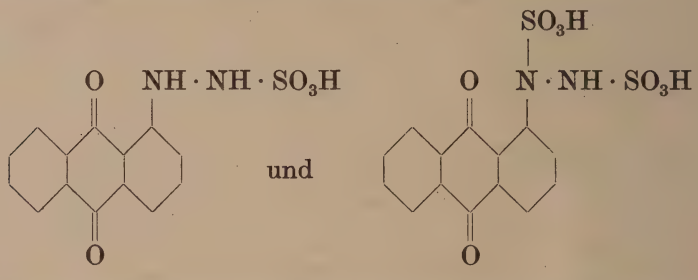
[9]) Schaarschmidt, B. 49, 2678 (1916).

[10]) Höchst, D.R.P. 156803 (1904); Frdl. 8, 286.

[11]) Griesh.-El., D.R.P. 259432 (1912); Frdl. 11, 560.




Durch *Reduktion* werden nicht ohne weiteres Hydrazine erzeugt; mit Stannochlorid, das ja bei Benzoldiazoniumsalzen so glatt Phenylhydrazin erzeugt, tritt stürmische Entwicklung von Stickstoff auf. Es lassen sich aber aus Sulfosäuren der Diazoverbindungen mit Sulfiten Sulfosäuren von Anthrachinonylhydrazinen erzeugen, die folgenden Typen entsprechen[1]):




*Diazoniumhydrate* sind aus den Sulfaten leicht durch Bariumhydroxyd zu erhalten. Die in frischem Zustande alkalisch reagierenden Lösungen nehmen nach wenigen Minuten schon saure Reaktion an[2]).

Diazoniumsalze der $\alpha$-Reihe können im allgemeinen leicht und in guter Ausbeute in die verschiedensten anderen Anthrachinonderivate übergeführt werden, und man hat vielfach zur Darstellung solcher Derivate von diesem Umstande Gebrauch gemacht. Bei den $\beta$-Isomeren sind diese Reaktionen jedoch meist schwierig und nur mit geringer Ausbeute durchführbar.

Der *Ersatz durch Wasserstoff* (also letzten Endes Eliminierung von Aminogruppen) gelingt stets sehr leicht durch Erhitzen mit Alkohol auf ca. 60°, immerhin unvergleichlich viel langsamer bei $\beta$-Derivaten als bei $\alpha$-Derivaten. Schwierigkeiten bereitet dagegen bisweilen

der *Ersatz durch Hydroxylgruppen*. Das oben erwähnte, aus Anthrachinon direkt zugängliche 1-Oxy-anthrachinon-4-diazoniumsulfat muß z. B. zwecks Überführung in Chinizarin mit konzentrierter Schwefelsäure auf 170 bis 180° erhitzt[3]) werden; Anthrachinon-1-diazoniumsulfat[4]) erfordert in Schwefelsäure 120—130°. Die wäßrigen Lösungen sind, wie erwähnt, gegen kurzes Kochen oft vollkommen beständig. 2-Amino-1-oxy-anthrachinon und 4-Amino-1-oxy-anthrachinon liefern beim Verkochen der Diazoniumsalzlösungen kein Alizarin bzw. Chinizarin, sondern 1-Oxyanthrachinon[5]).

---

[1]) Bayer, D.R.P. 163447 (1904); Frdl. 8, 301.
[2]) Battegay und Béha, Bl. Mulh. 89, 241 (1923).
[3]) Bayer, D.R.P. 161954 (1904); Frdl. 8, 252; 163517 (1904); Frdl. 8, 251.
[4]) Höchst, D.R.P. 97688 (1897); Frdl. 5, 273. — Ullmann und Conzetti, B. 53, 828 (1920). [5]) Braß und Ziegler, B. 58, 755 (1925).

Der *Ersatz durch Halogene* wird durch Behandeln mit starker Chlor- oder Bromwasserstoffsäure oder mit Kaliumjodid bewirkt, evtl. in Gegenwart von Kupfer oder Cuprohalogenid. Es ist aber zu beachten, daß bei Verwendung stark verdünnter Salzsäure keine Chlorderivate, sondern *Dianthrachinonyle* entstehen können[1]).

Der *Ersatz durch Nitrogruppen* wurde nur bei einem β-Derivat ausgeführt und lieferte darum nur mäßige Ausbeuten. Man behandelt das Diazoniumsalz, um diesen Austausch zu bewirken, mit Kupfer-Natriumnitrit[2]).

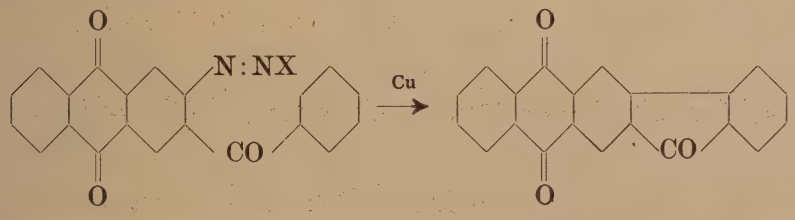
Der *Ersatz durch Arsinsäurereste*, der beim Behandeln mit Alkaliarseniten stattfindet, ist bei α-Derivaten gewöhnlich mit sehr gutem Erfolge durchzuführen, minder gut wiederum bei β-Derivaten. In einigen Fällen versagt die Methode ganz[3]).

Der *Ersatz durch Cyangruppen* beim Behandeln mit Cuprocyanid ist in einigen Fällen mit bestem Erfolge bewerkstelligt worden; immerhin liegen auch Beobachtungen über Fälle (β-Derivate) vor, in denen diese Reaktion recht unvorteilhaft verläuft[4]).

Der *Ersatz durch Rhodangruppen* geht beim Behandeln mit Rhodaniden vor sich[5]).

Die *Verknüpfung der Anthrachinonylreste* kann durch Behandeln der trockenen Salze mit Acetanhydrid und Kupferpulver ohne besondere Erwärmung bewirkt werden[6]). In wäßriger Lösung gelingt die Reaktion mit Cuprosalzen, sofern wenig oder gar keine Halogenwasserstoffsäuren zugegen, welche bei höheren Konzentrationen den Austausch gegen Halogen bewirken würden[7]). Die Verknüpfung der Anthrachinonylreste gelingt ausschließlich bei α-Diazoniumsalzen.

Auch an einen Benzolrest läßt sich so ein Anthrachinonylrest knüpfen[8]), hier sogar ein β-Rest:




*Kuppelung.* Mit Phenolen, aromatischen Aminen und Pyrazolonen lassen sich Anthrachinonyl-diazoniumsalze ohne weiteres kuppeln[9]). Unklar ist die Natur der Produkte, die aus 2-Anthrachinonyl-diazoniumsulfat durch Erhitzen mit Ammoniak[10]) oder primären aliphatischen Diaminen[11]) entstehen.

[1]) Bad., D.R.P. 215006 (1908); Frdl. 9, 795.
[2]) Kaufler, B. 37, 65 (1904). [3]) Benda, J. pr. [2] 95, 74 (1917).
[4]) Ullmann und Bincer, B. 49, 735 (1916).
[5]) Bayer, D.R.P. 206054 (1907); Frdl. 9, 700. — Gattermann, A. 393, 135 (1912).
[6]) Bad., D.R.P. 184495 (1905); Frdl. 9, 794. — Scholl, B. 40, 1696 (1907).
[7]) Bad., D.R.P. 215006 (1908); Frdl. 9, 795.
[8]) Ullmann und Dasgupta, B. 47, 566 (1914). — Schaarschmidt und Herzenberg, B. 51, 1230 (1918); 53, 1807 (1920).
[9]) Lauth, C. r. 137, 662 (1903). — Kaufler, Z. F. T. 2, 469 (1904). — Bayer, D.R.P. 152661 (1903); Frdl. 7, 468. — Saunders, Soc. 117, 1264 (1920). — Vgl. Höchst, D.R.P. 255340 (1912); Frdl. 11, 715. [10]) Höchst, D.R.P. 253238 (1910); Frdl. 11, 715.
[11]) Höchst, D.R.P. 246085 (1912); Frdl. 11, 715.

Die *Rückverwandlung von Diazoniumsalzen in Amino-anthrachinone* mit Hilfe von Ammoniak hat Wacker[1]) beschrieben. Die Kuppelungsprodukte mit primären aliphatischen und aromatischen Aminen lassen sich nach ihm durch Schwefelsäure gleichfalls in Amino-anthrachinone zurückverwandeln. während das Kuppelungsprodukt mit Hydroxylamin *p*-Amino-oxy-anthrachinone liefert und das Kuppelungsprodukt mit Dimethylanilin ein Oxyanthrachinon:

$$A\cdot N:N\cdot SO_4H \rightarrow \begin{cases} A\cdot N:N\cdot NH_2 \rightarrow A\cdot NH\cdot N:NH \rightarrow A\cdot NH_2 + N_2 \\ A\cdot N:N\cdot NHR \rightarrow A\cdot NH\cdot N:NR \rightarrow A\cdot NH_2 + N_2 + R\cdot OH \\ A\cdot N:N\cdot NHOH \rightarrow A\cdot NH\cdot N:NOH \rightarrow A\cdot NHOH + N_2 \rightarrow A'(NH_2)\cdot OH \\ A\cdot N:N\cdot NR_2 \rightarrow A\cdot OH + N_2 + NHR_2 \end{cases}$$

### d) Azo- und Azoxyverbindungen.

Von *Azo-anthrachinonen* sind eine ganze Reihe durch *Kuppeln* derAnthrachinon-diazoniumsalze mit Phenolen, Naphtholen, Anthrolen und aromatischen Aminen dargestellt worden[2]). Auch aliphatische Komponenten wie Acetessigester können mit den Diazoniumsalzen kondensiert werden. Aus den so entstehenden Azo-estern wurden nach Verseifung zu den Säuren durch Kondensation mit Phenylhydrazin auch Anthrachinon-azo-pyrazolone dargestellt[3]).

Zu Azo-anthrachinonen gelangt man auch durch *Oxydation* des 1- oder 2-Amino-anthrachinons mit Hypochloriten, daneben entsteht aber noch das Azhydrin[4]) (vgl. S. 721). 1,1'-Azo-anthrachinon soll sich auch beim Erhitzen des 1-Anthranils des Anthrachinons (seinerzeit von Gattermann noch als „Semiazo-anthrachinon" aufgefaßt) bilden; es soll in einer gelben und einer roten Form existieren[5]).

Die *gemischten Azo-anthrachinone* besitzen außerordentliches Krystallisationsvermögen. Die einfacheren Vertreter färben gelb bis gelbrot, also nicht tiefer als die entsprechenden Benzolazoderivate; es sind aber auch braun bis violett färbende Azoverbindungen der Anthrachinonreihe dargestellt worden. Zum Teil sind die Färbungen sehr licht- und walk-echt.

Diejenigen gemischten Azo-anthrachinone, die im aromatischen Kern eine *o*-ständige Aminogruppe tragen, lassen sich durch Oxydation mit Chromsäure oder auch durch Erhitzen mit Kupfer oder ähnlich katalytisch wirkenden Metallen am besten in Nitrokohlenwasserstoffen zu Triazolen (Pseudo-azimiden) oxydieren, die den Charakter von Küpenfarbstoffen besitzen[6]):

---

[1]) Wacker, B. **35**, 2597, 3920 (1920).

[2]) Lauth, C. r. **137**, 661 (1903). — Kaufler, Z. F. T. **2**, 469 (1903). — Griesh.-El., D.R.P. 245973 (1910); Frdl. **10**, 754; 250274 (1911); Frdl. **11**, 649.

[3]) Gattermann und Rolfes, A. **425**, 135 (1921).

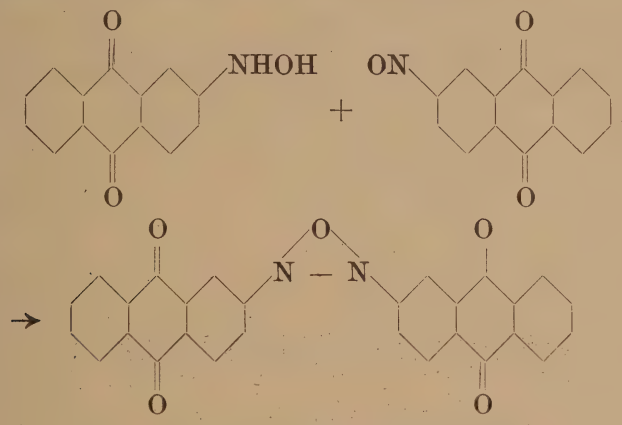
[4]) Höchst, D.R.P. 247352 (1909); Frdl. **10**, 692. — Gattermann und Ebert, B. **49**, 2117 (1916).

[5]) Gattermann und Ebert, B. **49**, 2117 (1916).

[6]) Griesh.-El., D.R.P. 238253 (1910); Frdl. **10**, 756; 245973 (1910); Frdl. **10**, 754; 250274 (1911); Frdl. **11**, 649; 253088 (1911); Frdl. **11**, 650; 273443 (1913); Frdl. **12**, 424. — Vgl. Bayer, D.R.P. 254745 (1912); Frdl. **11**, 648. — Höchst, D.R.P. 245191 (1910); Frdl. **10**, 757.

Durch Nitrieren und Reduzieren werden aus diesen Triazolen Farbstoffe von wesentlich tieferer Nuance erhalten.

Von *Azoxy-anthrachinonen* ist nur das 2,2'-Azoxy-anthrachinon beschrieben worden. Scholl und Eberle[1]) erhielten es bei der Reduktion des 2-Nitro-anthrachinons mit Glykose und Alkali neben geringen Mengen 2-Hydroxylamino-anthrachinon, und man kann sich die Bildung des Azokörpers wohl durch Einwirkung von 2-Hydroxylamino-anthrachinon auf intermediär gebildetes 2-Nitroso-anthrachinon erklären:



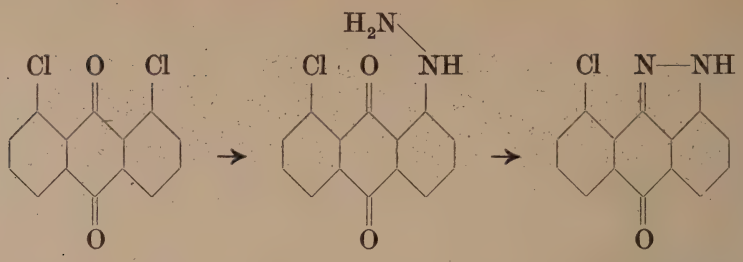
Ammoniumsulfid vermag selbst bei 100° diese recht beständige Verbindung nicht anzugreifen, starke Reduktion mit Stannit führt jedoch zu 2-Amino-anthrachinon.

### e) Hydrazine.

Einfache Anthrachinonyl-hydrazine sind durch *Austausch von Halogenatomen* gegen Hydrazinreste[2]) sowie durch Reduktion von Diazosulfosäuren des Anthrachinons[3]) erhältlich. Beim Austausch von Chloratomen werden gute Ausbeuten nur mit $\alpha$-Chlor-anthrachinonen erzielt; immerhin kann die Reaktion auch mit $\beta$-Derivaten durchgeführt werden. Man arbeitet am besten in Pyridinlösung und kann bei Dichlorverbindungen je nach der Reaktionstemperatur einen oder zwei Reste einführen. 1,5- und 1,8-Dichlor-anthrachinon geben so beim Sieden unter normalem Druck Monohydrazine; bei höherem Druck (und Temperatur) liefert die 1,5-Verbindung ein Biderivat, die 1,8-Verbindung ein Monoderivat, das aber gleich Ringschluß zum Pyrazolanthron erleidet:

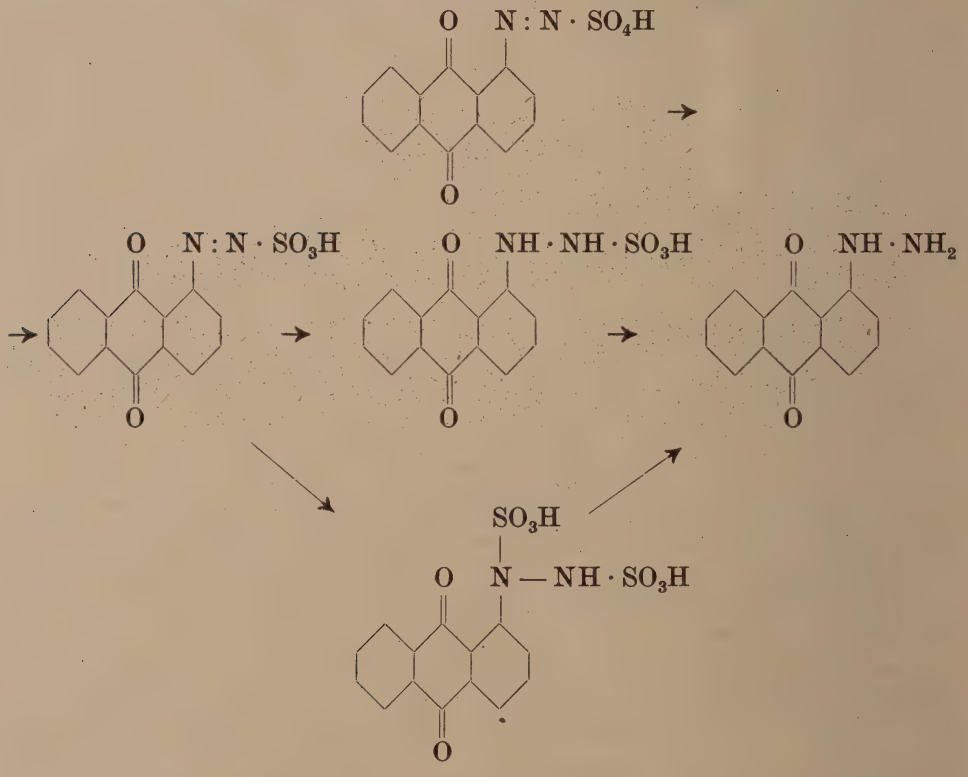
---

[1]) Scholl und Eberle, M. 32, 1035 (1911).
[2]) Möhlau, B. 45, 2244 (1912). — Mayer und Heil, B. 55, 2155 (1912).
[3]) Bayer, D.R.P. 163447 (1904); Frdl. 8, 301. — Möhlau, B. 45, 2233 (1912).




Der Ersatz des einen Chloratoms im 8-Chlor-1,9-pyrazolanthron durch den Hydrazinrest ist nicht gelungen. 2,6-Dichlor-anthrachinon reagiert nur unter den schärferen Bedingungen und gibt dann gleich das 2,6-Dihydrazino-anthrachinon, als $\beta$-Verbindung freilich mit geringer Ausbeute.

Die andere Darstellungsmethode, die recht befriedigende Ausbeuten liefert, geht von den *Diazoniumsalzen* aus. Diese lassen sich ohne weiteres nicht sehr gut zu den Hydrazinen reduzieren; leicht dagegen geht die Reduktion ihrer Sulfosäuren vonstatten, wobei zunächst Hydrazin-mono- oder -disulfosäuren entstehen, aus denen durch Abspaltung der Sulfogruppen mittels Mineralsäuren leicht die Hydrazine selbst zu erhalten sind:



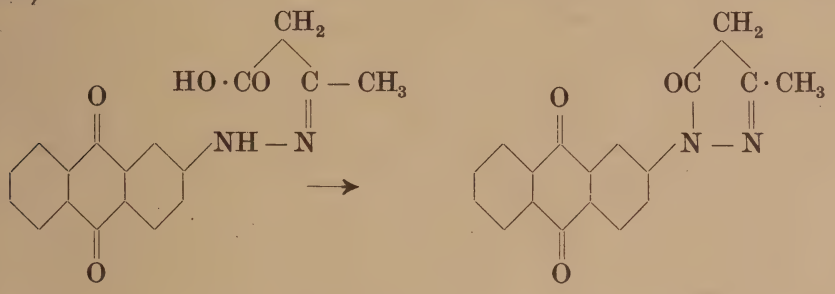

Die V. Meyer-Leccosche Methode zur Darstellung von Arylhydrazinen versagte in der Anthrachinonreihe ganz.

Die einfachen Hydrazino-anthrachinone sind gelb bis braunrot gefärbt; sie bilden Chlorhydrate, die von viel Wasser hydrolysiert werden. Mit aromatischen Aldehyden und Ketonen geben sie tiefgefärbte *Hydrazone*, von denen

sich die aus Oxy-aldehyden oder -ketonen erhaltenen durch besondere Affinität zur Baumwolle auszeichnen[1]). Man kann mit ihnen aus gewöhnlicher Küpe, aber auch nach Art der Schwefelfarbstoffe aus alkalischer Natriumsulfidlösung färben.

Auch *Acyl-hydrazino-anthrachinone* der α- wie der β-Reihe sind stark gefärbt und färben aus der Küpe Wolle stark an, kräftiger als die entsprechenden Acyl-amino-anthrachinone. Bei der Darstellung der α-Acylhydrazinoanthrachinone tritt bei zu hoher Reaktionstemperatur leicht *Ringschluß* zu Pyrazol-anthronen ein[2]). Die oben erwähnten Hydrazinosulfosäuren können als saure Wollfarbstoffe dienen. Durch Oxydation in alkalischer Lösung werden diese Sulfosäuren in die farblosen Ausgangsmaterialien, die Diazosulfosäuren zurückverwandelt[3]).

Das β-Hydrazon, das mit Acetessigester erhalten wird, kann durch Wasserabspaltung in 1-(β-Anthrachinonyl)-3-methyl-pyrazolon-(5) übergeführt werden[4]):



während das entsprechende α-Hydrazon aus Acetessigester bei analoger Behandlung kein Pyrazolon gibt, sondern Abspaltung des Acetessigesters und Kondensation zum Pyrazol-anthron erleidet[5]).

### f) Hydrazoverbindungen.

Es sind vornehmlich gemischte Hydrazokörper bekannt geworden, die man durch *Kondensation von Arylhydrazinen mit Chlor-anthrachinonen* darstellen kann, sofern die Chloratome sehr beweglich sind. Diese Bedingung ist z. B. in der 4,8-Dichlor-anthrachryson-2,6-disulfosäure erfüllt, die mit Phenylhydrazin ein Bis-phenylhydrazo-anthrachinonderivat gibt[6]). Ist keine große Reaktivität vorhanden, so greift man zweckmäßig zu Leuko-oxy-anthrachinonen wie Leukochinizarin, in dem die Hydroxyle sehr beweglich sind[7]).

Reine Hydrazo-anthrachinone ließen sich nicht durch Reduktion der Azo-anthrachinone gewinnen, denn entweder ging die Reaktion überhaupt nicht vonstatten, oder sie führte gleich unter völliger Spaltung zu den Aminoanthrachinonen[8]). Durch Reduktionen der beiden Verbindungen, die Gatter-

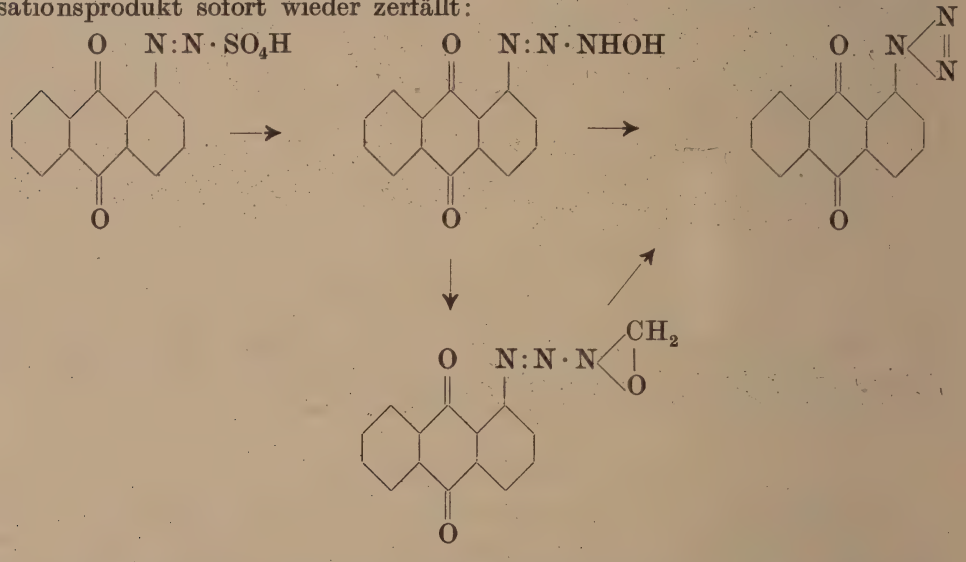
---

[1]) Höchst, D.D.P. 256761 (1912); Frdl. 11, 584.
[2]) Battegay und Amuat, Bl. [4] 35, 1450 (1924).
[3]) Bayer, D.R.P. 163447 (1904); Frdl. 8, 301.
[4]) Möhlau, B. 45, 2233 (1912). — Saunders, Soc. 117, 1264 (1920).
[5]) Möhlau, B. 45, 2233 (1912).
[6]) Höchst, D.R.P. 99078 (1897); Frdl. 5, 305.
[7]) Höchst, D.R.P. 204411 (1907); Frdl. 9, 726.
[8]) Gattermann und Rolfes, A. 425, 135 (1921).

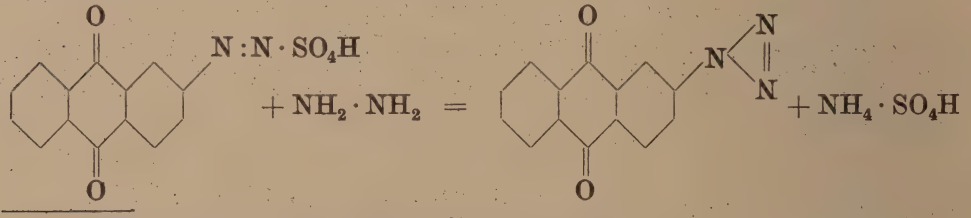
mann und Ebert[1]) als zwei Formen des 1,1'-Azo-anthrachinons ansehen, sollen sich jedoch angeblich zwei Hydrazo-anthrachinone darstellen lassen, die sich durch ihre Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure unterscheiden.

### g) Azide (Azimide).

Zu den Anthrachinon-aziden führen *fünf Wege, die sämtlich bei den Diazoniumsalzen ihren Ausgangspunkt nehmen.* Als erster hat Schaarschmidt[2]) Azide des Anthrachinons dargestellt und zwar durch Einwirkung von Natriumazid auf Diazoniumsalze des Anthrachinons. Eine zweite, aber nur in der $\alpha$-Reihe sich bewährende Methode ist die Wasserabspaltung aus den Diazo-hydroxylamiden, die nach Wacker[3]) aus Diazoniumsalzen und Hydroxylamin erhalten werden. Die Wasserabspaltung kann auf direktem Wege mit Acetanhydriden[4]) in Pyridin bewirkt werden oder auch indirekt durch Kondensation mit Formaldehyd[5]), wobei das sehr unbeständige Kondensationsprodukt sofort wieder zerfällt:



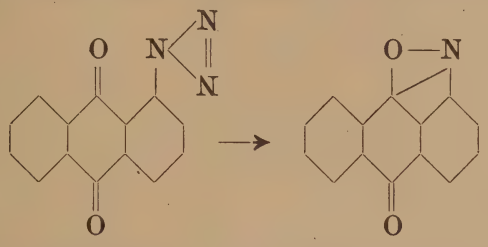
In sehr guter Ausbeute, durchschnittlich 90% und fast rein haben Braß und Ziegler[6]) Azide des Anthrachinons aus den Diazoniumperbromiden und Ammoniak erhalten. Als letzte sei dann noch eine nur in der $\beta$-Reihe zu Aziden führende Methode genannt: die Einwirkung von Hydrazin in warmer wäßriger Lösung auf Diazoniumsalze:



[1]) Gattermann und Ebert, B. 49, 2117 (1916).
[2]) Schaarschmidt, B. 49, 1632 (1916). [3]) Wacker, B. 35, 3921 (1902).
[4]) Gattermann und Ebert, B. 49, 2117 (1916). — Gattermann und Rolfes, A. 425, 135 (1921). [5]) Gattermann und Rolfes, A. 425, 135 (1921).
[6]) Braß und Ziegler, B. 58, 755 (1925). — Vgl. Schaarschmidt, B. 49, 1632 (1916).

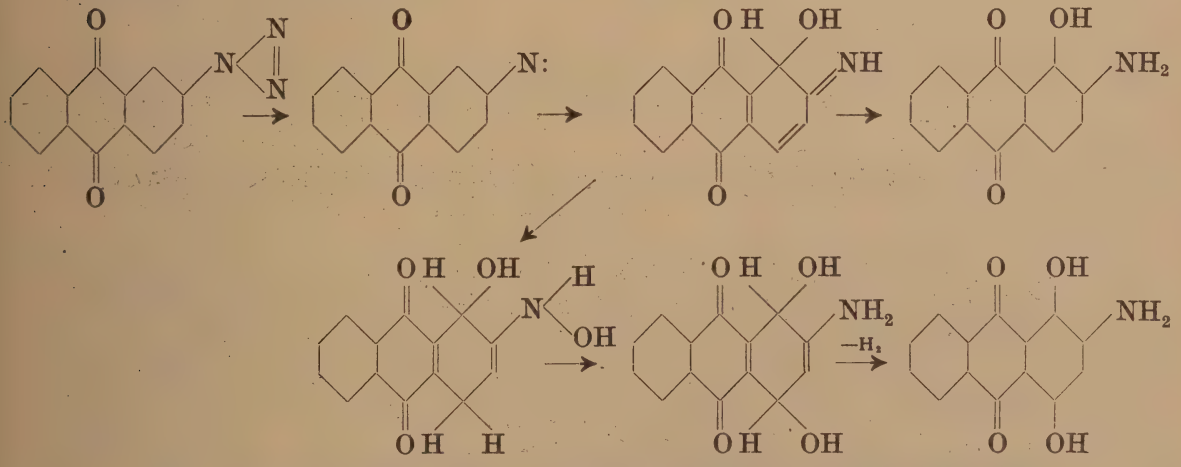
In der $\alpha$-Reihe entstehen hierbei gleich die Anthranile (s. u.) in guter Ausbeute[1]).

Die Anthrachinon-azide sind ziemlich unbeständig, die $\beta$-Azide aber noch etwas stabiler als die $\alpha$-Azide. So konnte das Anthrachinon-2-azid mit Acetessigester zum Triazol kondensiert werden, was beim 1-Azid wegen der Zersetzlichkeit nicht gelang[2]). In wäßriger Suspension erhitzt, bleibt das 2-Azid unverändert, während das 1-Azid unter Abspaltung von Stickstoff einen neuen, sehr beständigen Körper liefert, der als *Anthranil* oder *Oxazol* des Anthrachinons, bzw. des Anthrons aufzufassen ist[3]):



Mit rauchender Salpetersäure in der Kälte geben die Azide glatt Nitroazide[4]). Die $\beta$-Azide nehmen dabei auf jede Aziminogruppe eine Nitrogruppe in die benachbarte $\alpha$-Stellung auf[5]).

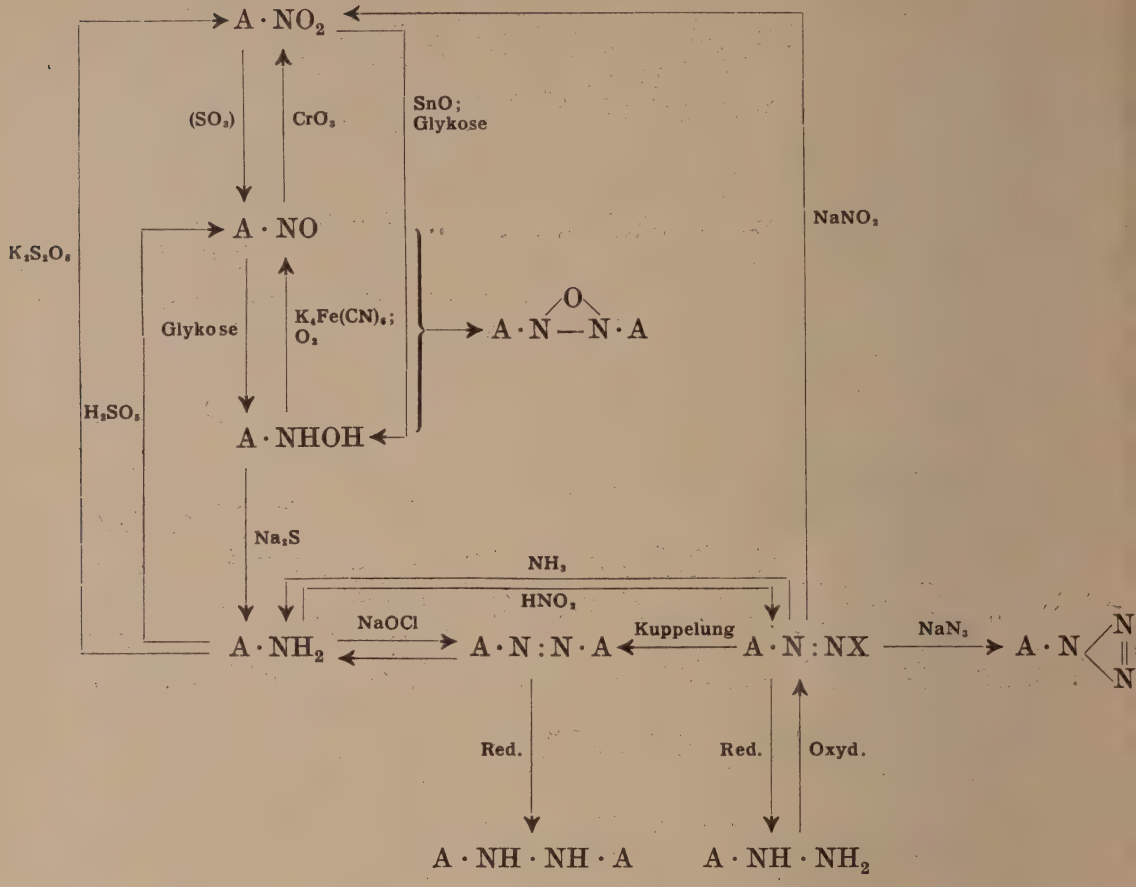
Die *Zersetzung in saurer Lösung* haben Braß und Ziegler[6]) studiert. Sie fanden, daß das 1-Azid in der Hauptsache 1-Amino-4-oxy-anthrachinon und in geringer Menge 1-Amino-anthrachinon liefert, während das 2-Azid entsprechend zwar auch 2-Amino-1-oxy-anthrachinon und etwas 2-Amino-anthrachinon, daneben aber auch etwas 2-Amino-chinizarin gibt. Die Deutung dieser Reaktionen geben folgende Formeln, die sich auf den komplizierteren Fall des 2-Azids beziehen:



Der Wasserstoff wird von dem Radikal aufgenommen und bildet das Amino-anthrachinon.

[1]) Gattermann und Rolfes, A. **425**, 135 (1921).
[2]) Gattermann und Rolfes, A. **425**, 135 (1921).
[3]) Schaarschmidt, B. **49**, 1632 (1916).
[4]) Gattermann und Rolfes, A. **425**, 135 (1921).
[5]) Bayer, D.R.P. 337734 (1918); Frdl. **13**, 400.
[6]) Braß und Ziegler, B. **58**, 755 (1925).

**Schema 17: Die Zusammenhänge zwischen den Stickstoffverbindungen des Anthrachinons[1]).**




## 23. Verschiedene Schwefelverbindungen des Anthrachinons.

### a) Sulfinsäuren.

Sie sind zugänglich *aus Sulfonsäuren durch Reduktion* der Sulfochloride mit Natriumsulfid[2]) oder Natriumsulfit[3]), *aus Sulfensäuren durch Oxydation* mit Luftsauerstoff oder Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung[4]).

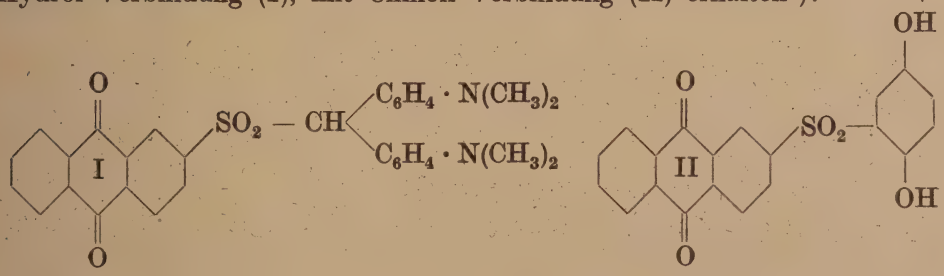
Beim Kochen einer Lösung der 1-Sulfinsäure erleidet die Säure eine *Disproportionierung*: auf Kosten eines Teiles, der zum Sulfoxyd und Disulfid reduziert wird, wird ein anderer Teil zur Anthrachinon-1-sulfonsäure oxydiert[5]). Bromwasserstoff reduziert zum Schwefelbromid oder Disulfid[6]). Wie alle aromatischen Sulfinsäuren lassen sich auch die des Anthrachinons zu

[1]) A = Anthrachinonylrest.
[2]) Höchst, D.R.P. 263340 (1912); Frdl. 11, 543.
[3]) Fries und Schürmann, B. 47, 1201 (1914).
[4]) Fries und Schürmann, B. 52, 2195 (1919). — Fries, B. 45, 2972 (1912).
[5]) Fries, B. 45, 2972 (1912).
[6]) Fries und Schürmann, B. 47, 1201 (1914).

Tabelle 55.
**Stickstoffverbindungen des Anthrachinons.**

| | Farbe | Schmelzpunkt | Autor |
|---|---|---|---|
| 1-Hydroxylamino-a. | braunrot | — | Schmidt u. Gattermann, B. 29, 2943 |
| 1,5-Dihydroxylamino-a. | braunrot | Zers. | Schmidt u. Gattermann, B. 29, 2935 |
| 1,8-Dihydroxylamino-a. | — | — | Schmidt u. Gattermann, B. 29, 2942 |
| 1-Nitroso-a. | — | 223—224° | Beisler u. Jones, Am. Soc. 44, 2296 |
| | | ca. 243° (Zers.) | Kopetschni, D.R.P. 363930; 411531 |
| 1-Hydrazino-a. | braunrot | 210° (korr.) | Möhlau, B. 45, 2244 |
| 2-Hydrazino-a. | orangegelb | 228—229° | Möhlau, B. 45, 2244 |
| 1,5-Dihydrazino-a. | rotbraun | 258° | Möhlau, B. 45, 2244 |
| 2,6-Dihydrazino-a. | braunrot | > 360° | Möhlau, B. 45, 2244 |
| 1-Azido-a. | schwach gelb | — | Schaarschmidt, B. 49, 1632 |
| 2-Azido-a. | farblos | 162° | Gattermann u. Rolfes, A. 425 141 |
| | | 160° | Schaarschmidt, B. 49, 1632 |
| 1,4-Bisazido-a. | rot | — | Schaarschmidt, B. 49, 1632 |
| 1,5-Bisazido-a. | gelb | — | Schaarschmidt, B. 49, 1632 |

Sulfonen kondensieren. Es wurde so aus der 2-Sulfinsäure und Michlers Hydrol Verbindung (I), mit Chinon Verbindung (II) erhalten[1]):

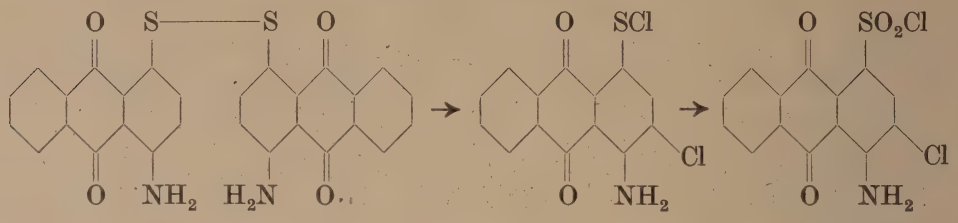



### b) Sulfensäuren (Sulfoxylsäuren).

Zur Darstellung der Sulfensäuren muß man von den *Mercaptanen* (oder Disulfiden) ausgehen, die zunächst durch Behandeln mit Halogenen in die Schwefelhalogenide des Anthrachinons, die Halogenide der Sulfensäuren übergeführt werden[2]). Nicht immer sind jedoch diese Halogenide zu erhalten,

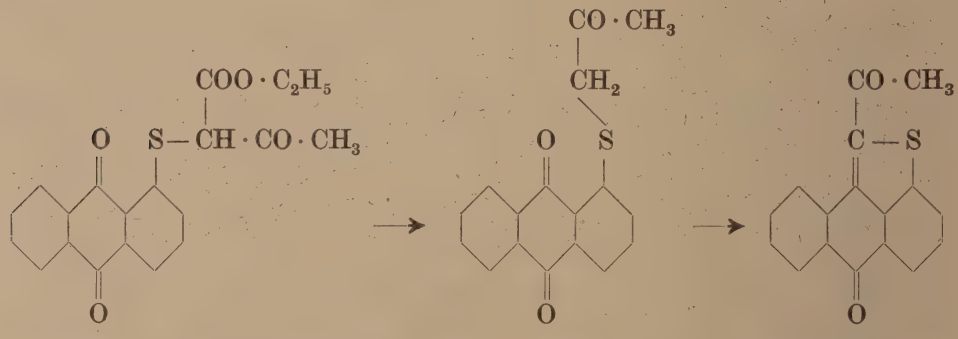
[1]) Hinsberg, B. 50, 472, 954 (1917).
[2]) Fries, B. 45, 2965 (1912). — Fries und Schürmann, B. 52, 2170 (1919). — Höchst, D.R.P. 277439 (1912); Frdl. 12, 443.

so ist z. B. bei der Einwirkung von Chlor auf Di-(4-amino-1-anthrachinonyl)-disulfid die Weiteroxydation zum Sulfochlorid nicht aufzuhalten, ganz abgesehen von gleichzeitig stattfindender Kernchlorierung:



während mit Brom jedoch ein Schwefelbromid zu fassen ist[1]). Als Bildungsweise der Schwefelbromide sei noch die *Reduktion von Sulfinsäuren* mit Bromwasserstoff-Eisessig erwähnt[2]), die allerdings bisweilen statt des Schwefelbromids das Disulfid liefert[3]).

Die $\alpha$-Schwefelhalogenide des Anthrachinons sind bedeutend weniger reaktionsfähig als die $\beta$-Verbindungen und darum beständiger. Die charakteristischen Umsetzungen der aromatischen Schwefelhalogenide bleiben bei den Verbindungen der $\alpha$-Reihe gewöhnlich aus[4]), so z. B. die Umsetzung mit Aceton zu Acetonylschwefelverbindungen. Auch die Bildung des Sulfensäureanhydrids unter der Einwirkung von Wasser findet nicht statt. Es reagieren die 1-Sulfensäurehalogenide ferner nicht mit Acetophenon, Phenyl-benzyl-keton und Acetessigester, wohl aber mit Natrium-acetessigester, und mit Ammoniak und Aminen. Die entstehenden Verbindungen neigen sehr zum Ringschluß, der beim Erhitzen mit Mineralsäuren eintritt:



Die $\beta$-Schwefelhalogenide[5]) zeigen im Gegensatz zu den $\alpha$-Isomeren die große Reaktivität der Zinckeschen aromatischen Schwefelhalogenide; sie reagieren außer mit Ammoniak und Aminen unter Bildung der Amide (I) auch mit Wasser unter Bildung der Anhydride (II) und mit Aceton unter Bildung von Acetonylderivaten (III):

---

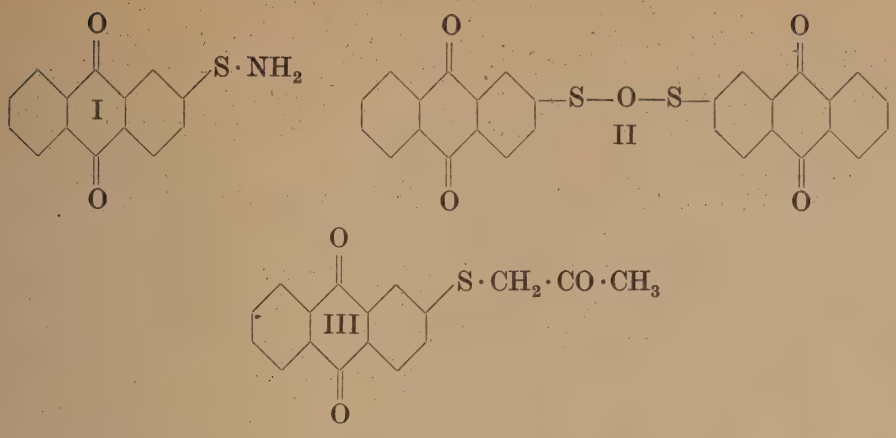
[1]) Fries und Schürmann, B. 52, 2182 (1919). — Vgl. Fries und Schürmann, B. 47, 1201 (1914).

[2]) Fries und Schürmann, B. 52, 2195 (1919). — Fries, B. 45, 2972 (1912).

[3]) Fries und Schürmann, B. 47, 1201 (1914).

[4]) Fries und Schürmann, B. 52, 2170 (1919).

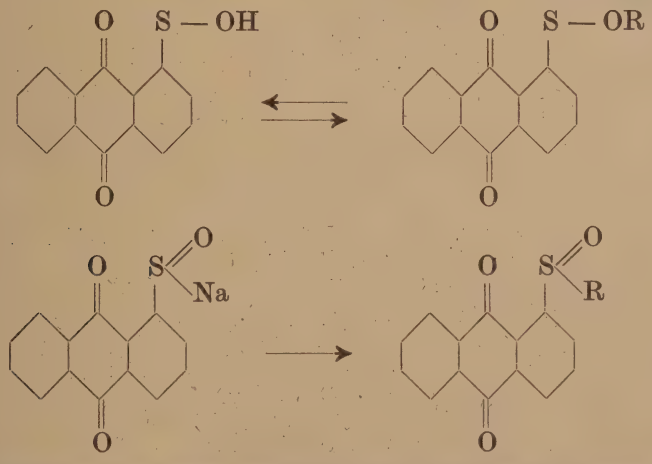
[5]) Fries und Schürmann, B. 52, 2170 (1919).




Die Überführung in Thianthrene ist nicht geglückt.

Es scheinen freie Sulfensäuren nur der $\alpha$-Reihe einigermaßen beständig zu sein. Ihre Darstellung gelingt nicht direkt aus den Schwefelhalogeniden, man muß diese vielmehr durch Erhitzen mit Alkoholen in die Ester überführen, die dann bei der Verseifung mit alkoholischem Alkali die Salze der Sulfensäuren geben[1]).

Anthrachinon-1-sulfensäure ist leuchtend rot gefärbt, sie ist sauer genug, um sich schon in Soda und Ammoniak zu lösen. Die Lösungen der Salze sind grün bis blau gefärbt. Wahrscheinlich liegt den Salzen eine isomere Form der Säure zugrunde, denn die freie Säure gibt mit Dimethylsulfat den Ester der Sulfensäure, die Salze dagegen geben Alkyl-sulfoxyde[2]):




Die alkalischen Lösungen werden schon vom Luftsauerstoff zur Sulfinsäure oxydiert; Natriumsulfid reduziert anderseits zum Mercaptan. Halogenwasserstoffsäuren bilden aus der Säure die Halogenide zurück.

Beim Kochen der Eisessiglösung findet eine ähnliche *Disproportionierung* wie bei der Sulfensäure statt: es wird ein Teil zur Sulfensäure oxydiert, der andere dafür zum Disulfid reduziert[3]).

---

[1]) Fries, B. 45, 2965 (1912).
[2]) Fries, B. 45, 2967 (1912). — Fries und Schürmann, B. 52, 2173 (1919).
[3]) Fries, B. 45, 2967 (1912).

Versucht man, die Anthrachinon-2-sulfensäure in derselben Weise wie die α-Säure darzustellen, so erhält man stets ihr *Anhydrid*, das sich jedoch in Alkali wohl unter Bildung der Alkalisalze der Säure auflöst[1]).

### c) Rhodanide.

Rhodan-anthrachinone entstehen nur schlecht aus den Diazoniumsalzen mit Kupferrhodanid, überraschend glatt dagegen beim Verkochen der Diazonium-rhodanide[2]). Diese Reaktion ist bei allen Amino-anthrachinonen durchführbar, und zwar werden mit alleiniger Ausnahme des 2-Rhodan-anthrachinons dabei fast quantitative Ausbeuten erzielt; Oxy-anthrachinone entstehen nur in sehr kleiner Menge nebenher. Eine ganz analoge Reaktion findet übrigens mit *Selenocyaniden* statt[3]).

Auf überraschend abnormem Wege, nämlich beim Verkochen des 4-Nitro-anthrachinon-1-diazoniumrhodanids wurde 1,4-Dirhodan-anthrachinon erhalten[4]). Hierbei wird also sogar in wäßriger Lösung eine Nitrogruppe durch den Rhodanrest ersetzt.

Die Rhodanide sind wohl krystallisierte, gelb bis gelbbraun gefärbte Verbindungen, bei Anwesenheit von Oxy- und Aminogruppen natürlich auch tiefer gefärbt, nämlich orange bis violett.

### d) Mercaptane.

*Darstellung.* Die Mercaptane können aus Diazoniumsalzen oder Nitroanthrachinonen und Alkalihydrosulfiden nicht erhalten werden[5]), man ist also zu ihrer Darstellung auf andere Methoden angewiesen; es sind dies:

1. die direkte Sulfhydrierung,
2. der Ersatz negativer Gruppen,
3. die Reduktion von Sulfochloriden,
4. die Verseifung von Rhodaniden und Xanthogensäureestern.

Interessant ist die *direkte Sulfhydrierung* von Oxy- und Amino-anthrachinonen der α- wie der β-Reihe, die durch Schmelzen mit Natriumsulfid bei ca. 150° bewirkt wird[6]). Die Sulfhydrylgruppe tritt nur in *o*-Stellung zum Hydroxyl bzw. zur Aminogruppe ein. Bei heteronukleären Dioxy-anthrachinonen kann die Reaktion in jedem Kern stattfinden, bei homonukleären jedoch nur einmal.

Durch *Austauschreaktion* wurden Mercaptane vor allem aus Chloranthrachinonen[7]) (α- sowie β-Derivate) und aus Sulfosäuren[8]) (der α-Reihe) durch Erhitzen mit Natriumsulfid, Natriumhydrosulfid oder Natriumpolysulfiden gewonnen. Mit Nitroderivaten geht die Reaktion nicht immer, doch sind auch Fälle beschrieben, in denen Nitrogruppen durch Sulfhydrylgruppen ersetzt wurden[9]). Wie weit hierbei aber etwaige vorhergehende Reduktion

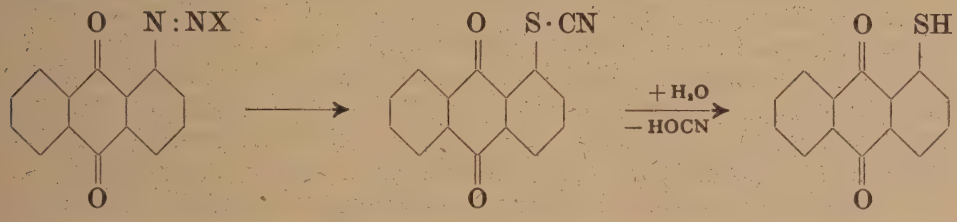
---

[1]) Fries und Schürmann, B. 52, 2171 (1919).
[2]) Gattermann, A. 393, 135 (1912). — Bayer, D.R.P. 206054 (1907); Frdl. 9, 700.
[3]) Bayer, D.R.P. 256667 (1912); Frdl. 11, 1128.
[4]) Gattermann, A. 393, 116 (1912). [5]) Gattermann, A. 393, 113 (1912).
[6]) Griesh.-El., D.R.P. 290084 (1914); Frdl. 12, 439.
[7]) Bayer, D.R.P. 204772 (1907); Frdl. 9, 702; 206536 (1908); Frdl. 9, 703.
[8]) Bayer, D.R.P. 212857 (1908); Frdl. 9, 704.
[9]) Höchst, D.R.P. 73684 (1893); Frdl. 3, 246; 77720 (1894); Frdl. 4, 338. — Bayer, D.R.P. 172575 (1905); 178840 (1905); 179671 (1905); 180016 (1905); Frdl. 8, 331—334.

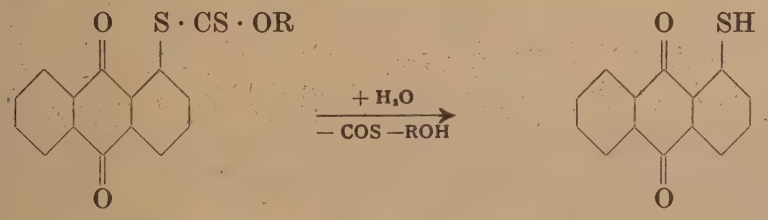
durch das Natriumsulfid eine Rolle spielt, ist nicht bekannt. Bei Verwendung von Alkaliseleniden werden aus Chlor-anthrachinonen die *Selenophenole* des Anthrachinons erhalten[1]).

Die *Reduktion der Sulfochloride*, die in der Kälte nur bis zu den Sulfinsäuren geht, kann mit Natriumsulfid bei 100° bis zu den Mercaptanen getrieben werden[2]). Auch Natriumhydrosulfit ist als Reduktionsmittel sehr geeignet[3]).

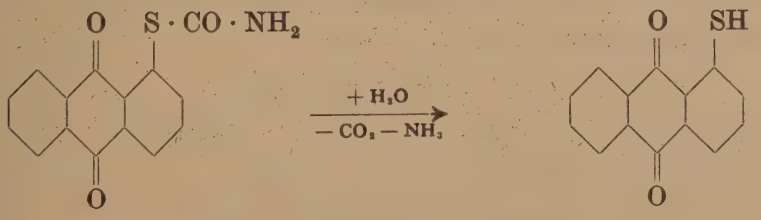
Die übrigen Darstellungsmethoden nehmen ihren Ausgangspunkt bei den *Diazoniumsalzen*, also schließlich den Amino-anthrachinonen. Wie oben geschildert, sind *Rhodanide* aus den Diazoniumsalzen sehr leicht zu erhalten, und diese Rhodanide, die ja die Cyansäureester der Mercaptane vorstellen, können durch Erhitzen mit alkoholischem Kali glatt und quantitativ zu Mercaptanen verseift werden[4]):




Mit Säuren ist diese Hydrolyse nicht zu erreichen. Die Selenocyanide des Anthrachinons geben in analoger Weise, aber etwas schwerer, bei der Verseifung Selenophenole[5]). Sehr brauchbar ist auch die *Xanthogenatmethode*[6]) von Leuckart, bei der die Diazoniumsalze durch Behandeln mit Kaliumxanthogenat zunächst in Xanthogensäureester des Anthrachinons übergeführt werden, die mit wäßrig-alkoholischem Kali zu Mercaptanen verseift werden:




Schließlich sind Mercaptane auch durch Hydrolyse der aus Diazoniumsalzen und Thioharnstoff entstehenden Produkte erhalten worden[7]):




---

[1]) Bayer, D.R.P. 264941 (1912; Frdl. **11**, 1130.
[2]) Bayer, D.R.P. 281102 (1913); Frdl. **12**, 440.
[3]) Höchst, D.R.P. 292457 (1914); Frdl. **13**, 394.
[4]) Bayer, D.R.P. 208640 (1907); Frdl. **9**, 701. — Gattermann, A. **393**, 113 (1912).
[5]) Bayer, D.R.P. 264940 (1912); Frdl. **11**, 1129.
[6]) Höchst, D.R.P. 241985 (1908); Frdl. **10**, 596.
[7]) Höchst, D.R.P. 239762 (1909); Frdl. **10**, 595.

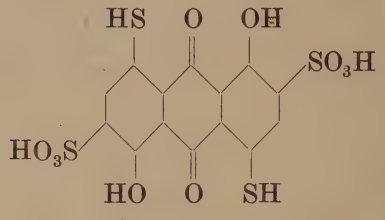
*Eigenschaften.* Die Mercaptane des Anthrachinons sind gut krystallisierende, nur wenig gefärbte Verbindungen; die Lösungen ihrer Alkalisalze sind jedoch tief rot, violett, blau oder grün gefärbt. Man kann die Mercaptane nur sehr schwer in reinem Zustande erhalten, weil sie sich sehr leicht selbst bei Luftabschluß zu Disulfiden oxydieren. Am besten gibt man beim Ansäuern der alkalischen Lösungen etwas Bisulfit zu. Derivate der Mercaptane sind aus den alkalischen Lösungen ohne Schwierigkeit zu erhalten. Die $\beta$-Mercaptane sind etwas beständiger als die $\alpha$-Derivate.

*Färberische Eigenschaften*[1]). Die Mercaptane färben in alkalischer Lösung äußerst ungleichmäßig und schlecht, schön und gleichmäßig jedoch aus der wäßrigen Suspension. Sie ziehen bei ca. 40—50° auf, werden aber beim Seifen zum größten Teil wieder von der Faser abgezogen. Färbt man jedoch bei 50—100°, so entstehen auf der Faser auch bei Luftabschluß die entsprechenden Disulfide, und die Färbungen sind nunmehr fest. Es wird nur Wolle gut angefärbt, Seide schlecht und Baumwolle gar nicht. Schöne klare Färbungen werden ferner nur mit $\alpha$-Mercaptanen erzielt, aber auch die Färbungen der 1,4-, 1,5- und 1,8-Dimercaptane sind unansehnlich. Über die Farbtöne bei gleichzeitiger Anwesenheit auxochromer Gruppen vgl. S. 14ff.

Einige Anthrachinon-mercaptane sind technisch brauchbare *Farbstoffe.*

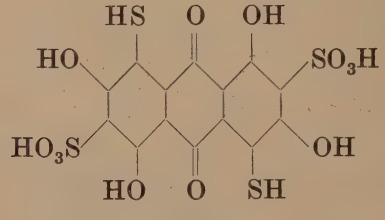
*Farbstoffe.*

**Alizarinemeraldol G** (Bayer), wahrscheinlich




oder auch das entsprechende Disulfid, entsteht bei der Reduktion von 4,8-Dinitro-anthrarufin-2,6-disulfosäure mit Natriumsulfid[2]), während in saurer Lösung Alizarinsaphirol B entsteht (vgl. S. 447). Alizarinemeraldol färbt grünblau, ist aber alkaliempfindlich. Das Alizarinemeraldol gibt bei der Reduktion in saurer Lösung ein Leuko-4,8-dithiol-anthrarufin[3]), das mit Aminen unter Erhaltung des gesamten Schwefels kondensiert werden kann.

**Säurealizaringrün G** (Höchst) wohl:




[1]) Gattermann, A. **393**, 125 (1912).

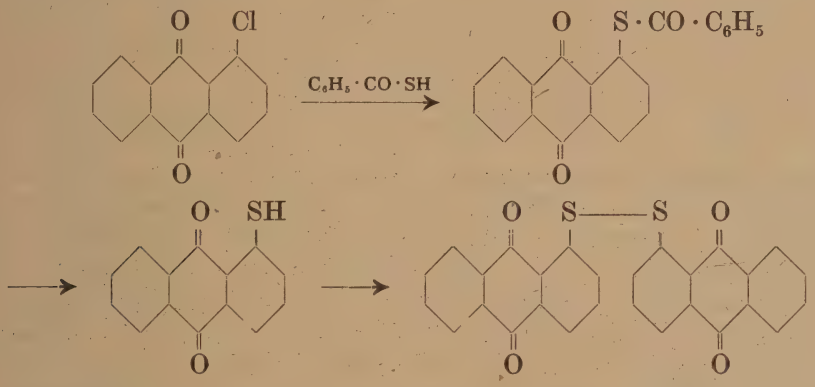
[2]) Bayer, D.R.P. 172575 (1905); 178840 (1905); 179671 (1905); 180016 (1905); Frdl. 8, 331—334. — Vgl. Bayer, D.R.P. 176955 (1905); 176641 (1905); 179608 (1905); Frdl. 8, 335—337.

[3]) Höchst, D.R.P. 188605 (1906); Frdl. 9, 705.

wird analog aus 4,8-Dinitro-anthrachryson-2,6-disulfosäure mit Natriumsulfid erhalten. Die beiden Sulfogruppen können leicht abgespalten werden; das entstehende Produkt färbt auf Chrombeize rein grün[1]).

### e) Disulfide.

Dianthrachinon-disulfide können entweder *aus den Mercaptanen durch Oxydation* mit Luftsauerstoff oder Kaliumferricyanid gewonnen werden[2]) oder aber auf direktem Wege *aus Halogen-anthrachinonen* durch Behandeln mit Natriumdisulfid[3]). Alkalidiselenide geben entsprechend Diselenide des Anthrachinons[4]). Man kann auch aus Halogen-benzoyl-benzoesäuren zunächst mit Natriumdisulfid, Schlippeschem Salz und ähnlichen Produkten Disulfide der Ketonsäuren herstellen und diese dann durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 150° in die Anthrachinonderivate überführen[5]). Auch *Thiobenzoesäure* ist zur Einführung von Schwefel in Anthrachinone benutzt worden und zwar entstand aus dem Mercaptan, das zunächst zu erwarten war, gleich das Disulfid[6]):




Wenn auch auf der mit Mercaptanen gefärbten Faser Disulfide vorliegen, so ist es doch wegen der Unlöslichkeit der Disulfide nicht möglich, mit ihnen direkt zu färben. Ihre Sulfosäuren haben jedoch eine so enorme Affinität zur Faser, daß das Farbbad quantitativ erschöpft wird[7]).

### f) Sulfide (Thioäther).

Man erhält sie

1. durch Austausch negativer Gruppen (Nitrogruppen[8]), Sulfogruppen[9]), Halogene[10])),

[1]) Höchst, D.R.P. 73684 (1893); Frdl. **3**, 246; 77720 (1894); Frdl. **4**, 338.

[2]) Gattermann, A. **393**, 119, 137 (1912).

[3]) Bayer, D.R.P. 204772 (1907); Frdl. **9**, 702; 206536 (1908); Frdl. **9**, 703. — Fries, B. **45**, 2967 (1912). — Fries und Schürmann, B. **52**, 2176, 2186 (1919). — Ullmann u. Bincer, B. **49**, 739 (1916). [4]) Bayer, D.R.P. 264941 (1912); Frdl. **11**, 1130.

[5]) Bad., D.R.P. 247412 (1911); Frdl. **11**, 602.

[6]) Ullmann u. Junghans, A. **399**, 352 (1913). [7]) Gattermann, A. **393**, 126 (1912).

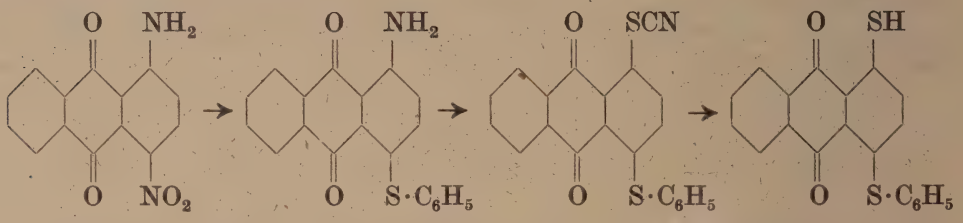
[8]) Bayer, D.R.P. 116951 (1899); Frdl. **6**, 425; 224589 (1908); Frdl. **10**, 597.

[9]) Bayer, D.R.P. 224589 (1908); Frdl. **10**, 597. — Decker und Würsch, A. **348**, 239 (1906). — Reid, Mackall und Miller, Am. Soc. **43**, 2104 (1921). — Reid und Hoffmann, Am. Soc. **45**, 1831 (1923).

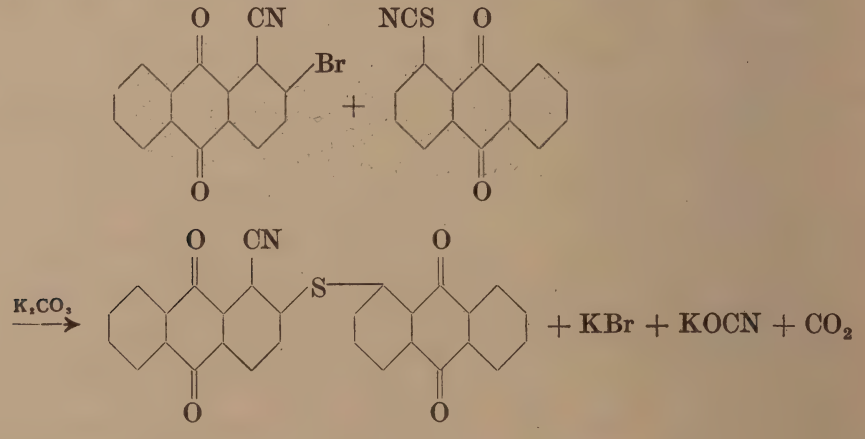
[10]) Bayer, D.R.P. 224589 (1908); Frdl. **10**, 597; 272300 (1912); Frdl. **11**, 607. — Bad., D.R.P. 250273 (1911); 251115 (1911); 251709 (1911); Frdl. **11**, 599—601. — Harrop, Norris und Weizmann, Soc. **95**, 1316 (1909). — Schaarschmidt, A. **409**, 59 (1915).

2. durch Alkylierung und Arylierung der Mercaptane,
3. über Sulfensäuren und ihre Derivate als Zwischenstufen.

Die *Austauschreaktionen* verlaufen zum Teil sehr gut. Die Kondensation der Nitro-anthrachinone mit den Alkalisalzen von Mercaptanen geht viel besser mit aromatischen als mit aliphatischen Mercaptanen, weil diese unter Übergang in Disulfide leicht reduzierend auf die Nitrogruppen wirken können. Für die Darstellung der aliphatischen Äther der Anthrachinone geht man deshalb wohl besser von Sulfosäuren aus. Mit größter Leichtigkeit, nämlich schon in wäßrig-alkoholischer Lösung reagieren Nitro-anthrachinon-sulfosäuren (1,5-, 1,6-, 1,7- und 1,8-Derivat) mit aromatischen Mercaptanen unter Austausch der Nitrogruppe[1]). Auch Thioäther, die gleichzeitig Mercaptanreste enthalten, wurden aus Nitro-anthrachinonen erhalten[2]), z. B.:



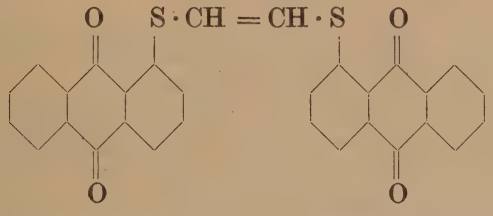

Ganz besonders leicht reagiert 1-Cyan-2-brom-anthrachinon mit aromatischen Mercaptanen[3]). Mit Thiophenol findet die Reaktion in siedendem Amylalkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat fast augenblicklich statt; ähnlich gut setzt sich das bromierte Nitril aber auch mit Anthrachinon-1- oder 2-mercaptan um. Es konnten auch 2 Mole des Nitrils mit 1 Mol 1,5-Dithiol-anthrachinon kondensiert werden. In manchen Fällen ist es notwendig, auf jeden Fall aber besser, statt der Mercaptane die Rhodanide zu verwenden, in denen ja die Mercaptane präformiert enthalten sind. Verseifung der Rhodanide zu den Mercaptanen und Kondensation dieser mit dem Halogen-anthrachinon finden also bei dieser Methode in einer Operation statt:



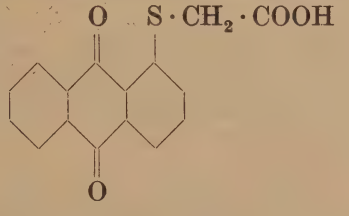

[1]) Gattermann, A. **393**, 130 (1912).
[2]) Gattermann, A. **393**, 131 (1912).
[3]) Schaarschmidt, A. **409**, 59 (1915).

Die Salze der Anthrachinon-$\alpha$-sulfosäuren geben, mit Mercaptanen und Alkalihydroxyd erhitzt, glatt Thioäther; die $\beta$-Sulfosäuren sind praktisch nicht brauchbar, weil sie nur ca. 1% Ausbeute geben. Nur mit ihren Silbersalzen werden etwas bessere Erfolge erzielt. Bei $\alpha,\alpha$-Disulfosäuren ist ein partieller Austausch ganz leicht zu bewirken, infolgedessen können gemischte Bis-thioäther erhalten werden, indem man erst eine Sulfogruppe bei niedriger Temperatur austauscht und dann erst den zweiten Rest einführt[1]).

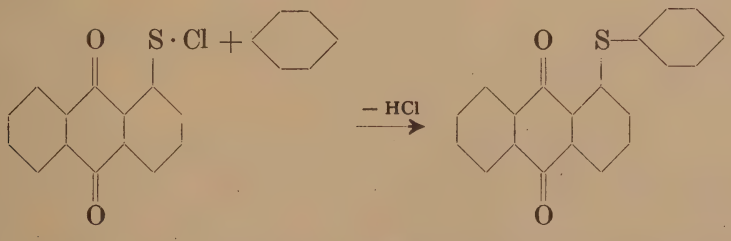
Die *Alkylierung und Arylierung der Mercaptane* gelingt sehr leicht durch Erhitzen wäßrig-alkoholischer oder auch alkalischer Lösungen der Mercaptane mit den Alkylhalogeniden[2]) oder der Mercaptane mit Arylhalogeniden und säurebindenden Substanzen[3]). Es sind besonders auch aliphatische Polyhalogenverbindungen (zum Teil ungesättigter Natur) zur Anwendung gekommen, wobei also zwei Anthrachinon-thiolreste durch eine aliphatische Kette verknüpft wurden:



Mit Monochloressigsäure entstehen äußerst glatt *Thioglykolsäuren*[4]):



Von *Schwefelhalogeniden* des Anthrachinons kann man mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion zu Thioäthern gelangen[5]):




Sehr interessant ist die Bildung der Thioäther aus Mercaptanen oder Disulfiden und aromatischen Kohlenwasserstoffen durch konzentrierte Schwe-

---

[1]) Reid, Mackall und Miller, Am. Soc. **43**, 2104 (1921). — Hoffmann und Reid, Am. Soc. **45**, 1831 (1923).

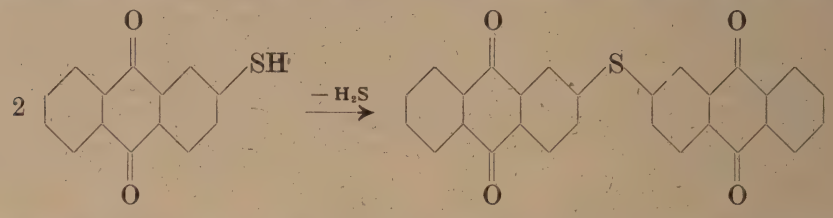
[2]) Gattermann, A. **393**, 119 (1912). — Höchst, D.R.P. 249225 (1908); Frdl. **10**, 740; 253507 (1908); Frdl. **11**, 610. — Ullmann und Bincer, B. **49**, 740 (1916).

[3]) Bayer, D.R.P. 272300 (1912); Frdl. **11**, 607; 274357 (1911); Frdl. **12**, 441. — Höchst, D.R.P. 259560 (1909); Frdl. **11**, 610.

[4]) Gattermann, A. **393**, 120 (1912). — Bayer, D.R.P. 213960 (1908); Frd . **9**, 749. [5]) Fries und Schürmann, B. **52**, 2172 (1919).

felsäure[1]). Über den Mechanismus dieser Reaktion läßt sich wohl das eine sagen, daß zunächst Oxydation des Mercaptans zur Sulfensäure stattfindet, die dann unter Wasserabspaltung mit dem Kohlenwasserstoff reagiert.

Eine besondere Gruppe unter den Anthrachinonyl-thioäthern bilden die *Dianthrachinonylsulfide*. Für sie kommen außer der schon geschilderten Darstellungsweise (Anthrachinon-mercaptan + Halogen-anthrachinon) noch einige besondere in Frage. Die Mercaptane des Anthrachinons geben nämlich beim bloßen Erhitzen unter Abgabe von Schwefelwasserstoff Dianthrachinonylsulfide[2]):




Des weiteren bilden sich diese Sulfide beim Erhitzen von Chlor-anthrachinonen ($\alpha$- oder $\beta$-Derivate) mit Kaliumxanthogenat[3]).

Die Sulfosäuren der Alkyl- und Arylthioäther des Anthrachinons besitzen große Affinität zur Wollfaser, sie färben in gelben, sehr seifenechten Tönen[4]). Die Dianthrachinonylsulfide haben den Charakter von *Küpenfarbstoffen*. Ihre einfachsten Vertreter färben gelb, sind jedoch noch auxochrome Gruppen im Molekül, so können fast alle Farben des Spektrums erzeugt werden.

Es sei noch auf das starke Sinken der Schmelzpunkte der aliphatischen Thioäther bei zunehmender Größe des aliphatischen Restes aufmerksam gemacht. 1-Anthrachinonyl-isoamyl-thioäther besitzt den beachtenswert niedrigen Schmelzpunkt von 86°.

### g) Sulfoxyde und Sulfone.

Die Bildung von *Sulfoxyden* durch *Alkylierung sulfensaurer Salze*[5]) wurde schon erwähnt (vgl. S. 519). Die Sulfoxyde können aber auch durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure aus den Sulfiden erhalten werden[6]).

*Sulfone* entstehen aus den Sulfiden bei kräftiger Oxydation mit rauchender Salpetersäure[7]) oder Chromsäure in siedendem Eisessig[8]). Über Bildung gewisser Sulfone aus Sulfinsäuren vgl. S. 517.

### h) Die Schwefelfarbstoffe des Anthrachinons.

Fast nichts weiß man über die spezielle Konstitution der zahlreichen Farbstoffe, die durch Einwirkung von Schwefel, Alkalisulfiden, Schwefelchlorid, Thiosulfaten, Thioantimoniaten usw. auf Anthrachinonderivate entstehen, obwohl das eine gesagt werden kann, daß vielleicht in den Farbstoffen *Disulfide* vorliegen, soweit nicht Bildung *schwefelhaltiger Ringe* (Thiazinringe,

[1]) Höchst, D.R.P. 262477 (1911); Frdl. **11**, 611.

[2]) Bayer, D.R.P. 254561 (1912); Frdl. **11**, 606.

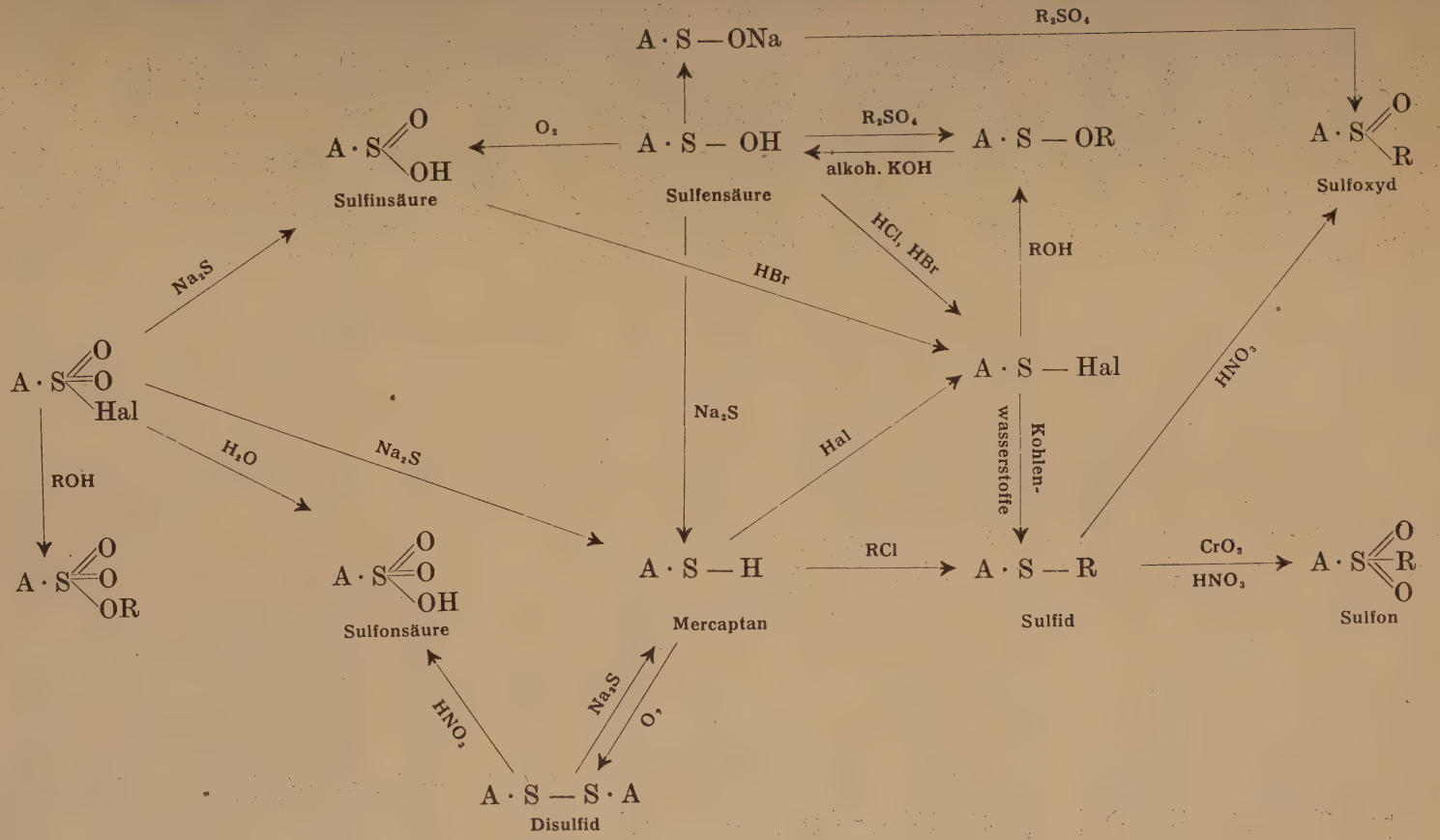
[3]) Irma Ullmann-Goldberg, D.R.P. 255591 (1910); Frdl. **11**, 604. — Bayer, D.R.P. 272298 (1911); Frdl. **11**, 605. [4]) Gattermann, A. **393**, 130 (1912).

[5]) Fries, B. **45**, 2967 (1912). — Fries und Schürmann, B. **52**, 2173 (1919).

[6]) A. G. Perkin und Sewell, Soc. **123**, 3032 (1923).

[7]) Reid, Mackall und Miller, Am. Soc. **43**, 2104 (1921). — Hoffmann und Reid, Am. Soc. **45**, 1831 (1923). [8]) A. G. Perkin und Sewell, Soc. **123**, 3032 (1923).

**Schema 18: Die Zusammenhänge zwischen den Schwefelverbindungen des Anthrachinons[1]).**




[1]) A = Anthrachinonylrest.

Tabelle 55. Schwefelverbindungen des Anthrachinons.

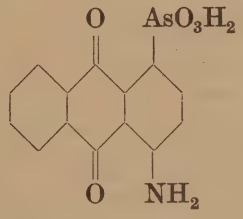
| | Farbe | Schmelzpunkt | Autor |
|---|---|---|---|
| 1-Sulfinsäure | fast farblos | > 300° | Fries, B. 45, 2972 |
| 2-Sulfinsäure | farblos | 215° | Höchst, D.R.P. 263340 |
| 1-Sulfensäure | rot | > 300° (Zers.) | Fries, B. 45, 2967 |
| 2-Sulfensäure | existiert nur als Anhydrid | | Fries u. Schürmann, B. 52, 2170 |
| 1-Mercaptan | orange bis gelb | 187° | Gattermann, A. 393, 113. — Bayer, D.R.P. 206536 |
| 2-Mercaptan | hellgelb | 206° | Gattermann, A. 393, 113 |
| 1-Rhodanid | gelb | 241° | Gattermann, A. 393, 113 |
| | | 231° | Bayer, D.R.P. 206054 |
| 2-Rhodanid | gelb | 205° | Gattermann, A. 393, 113. — Bayer, D.R.P. 206054 |
| 1-Methylsulfid | orange bis gelb | 221° | Reid, Mackall u. Miller, Am. Soc. 43, 2104 |
| | | 218° | Fries, B. 45, 2967 |
| 2-Methylsulfid | hellgelb | 162° | Gattermann, A. 393, 113 |
| 1-Äthylsulfid | orange | 184° | Reid, Mackall u. Miller, Am. Soc. 43, 2104 |
| | | 183° | Gattermann, A. 393, 113 |
| 1-Phenylsulfid | orange bis gelb | 185° | Decker u. Würsch, A. 348, 239. — Bayer, D.R.P. 116951. — Fries u. Schürmann, B. 52, 2181 |
| 1,1'-Dianthrachinonyl-disulfid | gelb | > 350° | Gattermann, A. 393, 113 |
| 2,2'-Dianthrachinonyl-disulfid | hellgelb | 257° | Gattermann, A. 393, 113 |
| 1,1'Dianthrachinonyl-sulfid | orange bis gelb | 359° | Ullmann u. Junghans, A. 399, 352 |
| | | 321,5° | Perkin u. Sewell, Soc. 123, 3032 |
| 2,2'-Dianthrachinonyl-sulfid | orange | 289° | Perkin u. Sewell, Soc. 123, 3032 |
| | | 275—276° | Ullmann, D.R.P. 255591 |
| 1,1'-Dianthrachinonyl-sulfoxyd | orange | 309,5° | Perkin u. Sewell, Soc. 123, 3032 |
| 2,2'-Dianthrachinonyl-sulfoxyd | orange | 261,5° | Perkin u. Sewell, Soc. 123, 3032 |
| 1,1'-Dianthrachinonyl-sulfon | gelb | 321° | Perkin u. Sewell, Soc. 123, 3032 |
| 2,2'Dianthrachinonyl-sulfon | gelb | 303,5° | Perkin u. Sewell, Soc. 123, 3032 |
| 1-Methyl-sulfoxyd | hellgelb | 226° | Fries, B. 45, 2967 |
| 1-Methyl-sulfon | hellgelb | 254° | Reid, Mackall u. Miller, Am. Soc. 43, 2104 |
| | | 251° | Gattermann, A. 393, 113 |
| 2-Methyl-sulfon | hellgelb | 230° | Gattermann, A. 393, 113 |
| 1-Selenocyanid | gelborange | 249° | Bayer, D.R.P. 256667 |
| 1-Selenophenol | orange | 212° | Bayer, D.R.P. 264940 |

Thiazolringe usw.) stattgefunden hat. In den Farbstofflösungen, die mit Alkalisulfiden hergestellt werden, würden dann die Alkalisalze der Mercaptane vorliegen, die beim Färbeprozeß dann wieder in die unlöslichen Disulfide, die eigentlichen Farbstoffe übergehen. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung würde stehen, daß in einigen Fällen durch schwache Oxydation bessere Färbungen erzielt wurden. Bei der Fabrikation spielt die Empirie eine große Rolle, und es kann deshalb auf die zahlreichen Modifikationen ihrer Darstellung hier nicht näher eingegangen werden. Auf die Literatur sei kurz hingewiesen[1]). Die überwiegende Mehrzahl der hier zitierten Patentschriften behandelt freilich Farbstoffe, die nicht eigentlich Schwefelfarbstoffe im obigen Sinne (Disulfide) sind, sondern einfach schwefelhaltige Küpenfarbstoffe. Soweit sie aber durch „Schwefeln" entstehen und ihre Struktur noch ganz im Unklaren liegt, seien sie hier mit angeführt.

## 24. Arsenverbindungen des Anthrachinons.

Ausgangsmaterialien für die wenigen bis jetzt bekannten, von Benda[2]) beschriebenen Arsenverbindungen des Anthrachinons sind die *Anthrachinonyl-arsinsäuren*, die oft überraschend gut aus den Diazoniumsalzen durch Behandeln mit Alkaliarseniten zu erhalten sind. Fast quantitativ ist die Ausbeute z. B. bei 4,8-Tetrazo-anthrarufin, sehr gut auch bei 1-Diazo- und bei 1-Diazo-4-oxy-anthrachinon, während 2-Diazo-anthrachinon jedoch nur 25% der Theorie liefert. In einigen Fällen versagt die Methode gänzlich, so z. B. bei den beiden Diazo-alizarinen. Durch Erhitzen von Amino-anthrachinonen mit arseniger Säure sind Arsinsäuren nicht zu erhalten.

Die Anthrachinonyl-arsinsäuren sind farblose, schwer lösliche Körper; intensiv gelb bis violett sind nur ihre Oxy-, Amino-, Nitrooxy- und Amino-oxyderivate gefärbt. Einige von ihnen sind *Farbstoffe*, wenn auch von ziemlich geringer Affinität zur Faser; manche, wie z. B. das „*Atoxyl*" der Anthrachinonreihe:

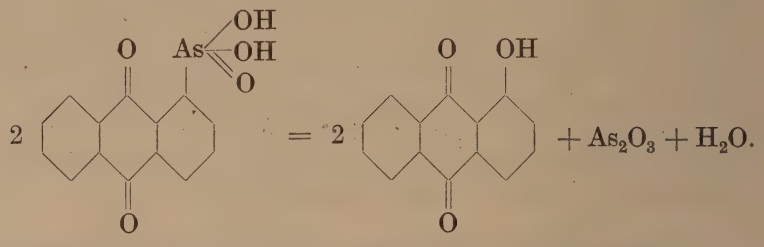



[1]) Bayer, D.R.P. 175629 (1905); Frdl. 8, 359; 176641 (1905); Frdl. 8, 336; 176955 (1905); Frdl. 8, 335; 178840 (1905); Frdl. 8, 332; 179608 (1905); Frdl. 8, 337; 179671 (1905); Frdl. 8, 333; 180016 (1905); Frdl. 8, 334; 226879 (1909); Frdl. 10, 743; 226957 (1909); Frdl. 10, 742. — Ciba, D.R.P. 204958 (1907); Frdl. 9, 807; 205217 (1908); Frdl. 9, 808; 205218 (1908); Frdl. 9, 809; 209231 (1907); Frdl. 9, 810; 209232 (1908); Frdl. 9, 814; 209233 (1908); Frdl. 9, 815; 209351 (1908); Frdl. 9, 836; 211967 (1908); Frdl. 9, 811; 213506 (1908); Frdl. 9, 813; 223176 (1909); Frdl. 10, 747; 243751 (1911); Frdl. 10, 684; 254098 (1911); Frdl. 11, 699; 261557 (1912); Frdl. 11, 701; 265194 (1912); Frdl. 11, 702. — Bad., D.R.P. 91508 (1895); Frdl. 4, 291; 186990 (1906); Frdl. 9, 807; 242621 (1911); Frdl. 10, 685; 252659 (1911); Frdl. 11, 695. — Agfa, D.R.P. 229110 (1909); Frdl. 10, 738; 229465 (1909); Frdl. 10, 739; 240792 (1910); Frdl. 10, 737; 246867 (1909); Frdl. 10, 737. — Höchst, D.R.P. 251234 (1911); Frdl. 11, 612; 251235 (1911); Frdl. 11, 613. — Wed., D.R.P. 293970 (1913); Frdl. 13, 439; 296207 (1912); Frdl. 13, 434; 297079 (1912); Frdl. 13, 435; 297080 (1912); Frdl. 11, 436; 297567 (1915); Frdl. 13, 393; 298182 (1913); Frdl. 13, 437; 298183 (1913); Frdl. 13, 438; 299514 (1913); Frdl. 13, 439.

[2]) Benda, J. pr. [2] 95, 74 (1917).

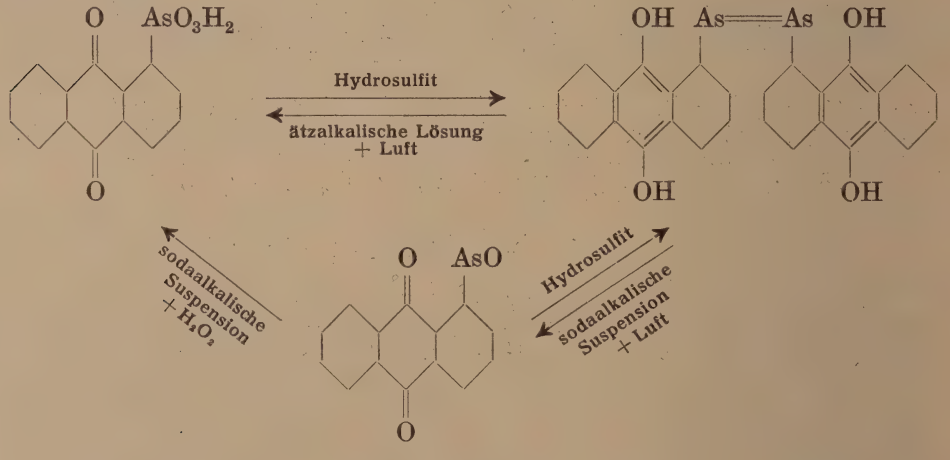
liefern mit Tonerde Lacke von vorzüglicher Lichtechtheit. Zum Unterschied von Phenyl-arsinsäuren sind die Anthrachinonyl-arsinsäuren mit Magnesiamixtur und Calciumchlorid schon in der Kälte fällbar.

Gegen *thermische Einflüsse* sind sie recht beständig. Beim Erhitzen z. B. der 1-Arsinsäure tritt erst weit oberhalb 200° Zersetzung in 1-Oxyanthrachinon, arsenige Säure und Wasser ein:




Die *Nitrierung* der Anthrachinonyl-arsinsäuren erfordert einen großen Überschuß an Nitrierungsmittel und geht auch dann noch recht träge vor sich. 4-Oxy-anthrachinon-1-arsinsäure wird nur einmal, und zwar in 3-Stellung nitriert.

Bei der *Reduktion* mit Hydrosulfit entstehende Arseno-anthrahydrochinone, deren tiefrote alkalische Lösung durch Luft fast momentan unter Rückbildung der Arsinsäure entfärbt wird, während die Oxydation anderer aromatischer Arsenoverbindungen gewöhnlich nur langsam erfolgt und nur bis zum Arsinoxyd geht. Die Luftoxydation des Arseno-anthrahydrochinons in sodaalkalischer Lösung liefert jedoch im wesentlichen Anthrachinonyl-arsinoxyd, das dann durch Hydroperoxyd weiter zur Arsinsäure oxydiert werden kann:

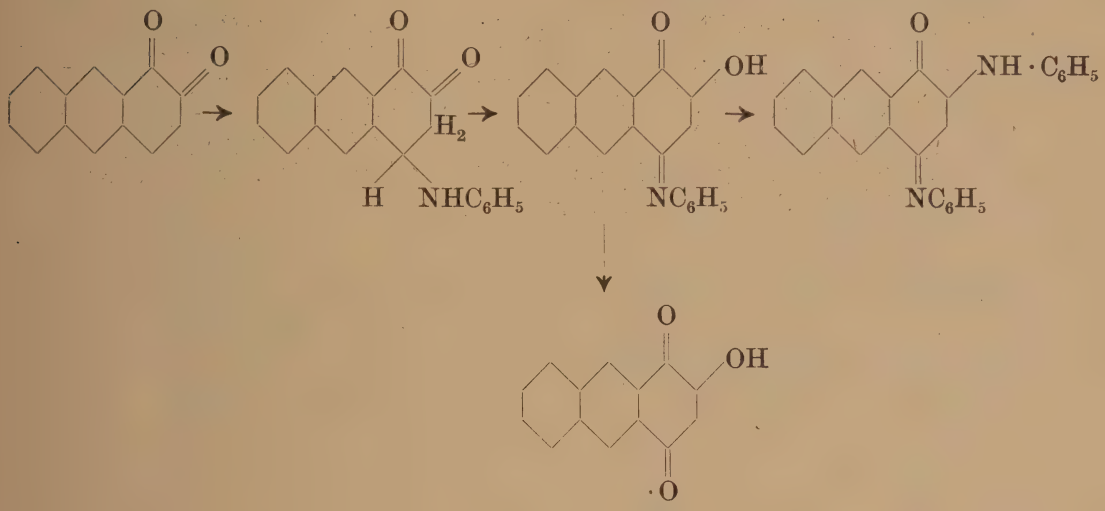



Die *Giftigkeit* der Anthrachinonyl-arsinsäuren übertrifft in manchen Fällen diejenige der entsprechenden Benzolderivate um das Vielfache, höchstwahrscheinlich infolge einer Zersetzung im tierischen Organismus, bei der arsenige Säure auftritt. Im Einklang damit steht die Tatsache, daß 2-Anthrachinonyl-arsinsäure, die viel weniger leicht durch alkalische Reduktion Abspaltung ihres Arsinsäurerestes erleidet, auch viel weniger giftig ist als das α-Isomere.

# V. Einfache Derivate des 1,2- und 1,4-Anthrachinons und der Anthrapolychinone.

## 1. Derivate des 1,2- und 1,4-Anthrachinons.

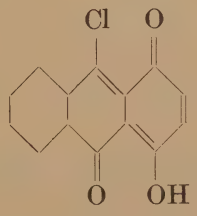
1,2-Anthrachinon addiert in Gegenwart von Luftsauerstoff Anilin und liefert dabei schließlich das *Anil des 2-Oxy-1,4-anthrachinons*[1]). Mit weiteren Mengen Anilin erwärmt, tauscht dieses seine Hydroxylgruppe gegen den Anilidorest aus. Zum gewissen Teil bildet sich dieses *Anilido-chinon-anil* auch schon in der Kälte aus 1,2-Anthrachinon und Anilin:




Durch Erhitzen mit Mineralsäuren auf 150° läßt sich das Oxy-anil ganz glatt verseifen und in das *2-Oxy-1,4-anthrachinon* überführen[2]). Diese Verbindung besitzt schwach sauren Charakter; sie treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus.

Die *Oxime* des 1,2- und 1,4-Anthrachinons sind als funktionelle Derivate im Zusammenhang mit den Chinonen behandelt.

Ein *Derivat des 1,10-Anthrachinons* liegt möglicherweise in der Verbindung vor, die beim Kochen von Chinizarin mit Thionylchlorid in roten Nadeln erhalten wird[3]):




Sie liefert mit konz. Schwefelsäure und mit Alkali Chinizarin zurück, mit Acetanhydrid dessen Diacetat.

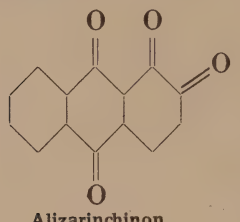
---

[1]) Lagodzinski, A. **344**, 78 (1906).
[2]) Lagodzinski, A. **344**, 81 (1906).
[3]) Green, Soc. **1926**, 1428; vgl. Soc. **1927**, 2384.

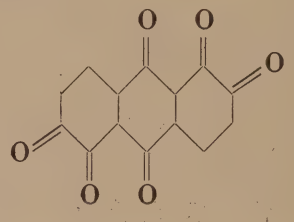
## 2. Derivate der Anthrapolychinone.

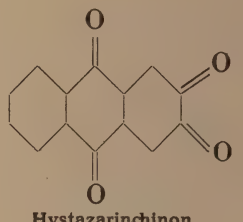
Eine ganze Reihe von Derivaten der Anthrapolychinone sind beschrieben worden, sowohl solcher mit *o*-chinoider als mit *p*-chinoider Gruppierung. Die Mehrzahl der Anthrapolychinonderivate leitet sich von *p*-Chinonen ab, besonders von 1,4,9,10-Anthradichinon (Chinizarinchinon). Solche Derivate bilden sich besonders bei der Einwirkung von Halogenen auf Anthrachinonderivate, ferner bei der Oxydation von Oxy-anthrachinonen mit Mangan- oder Bleidioxyd in saurer Lösung.

Folgende chinoiden Gruppierungen liegen den zu besprechenden Verbindungen zugrunde: *o*-Chinone:



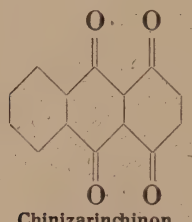
Alizarinchinon

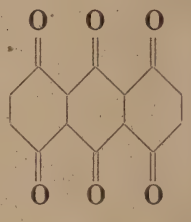




Hystazarinchinon

*p*-Chinone:

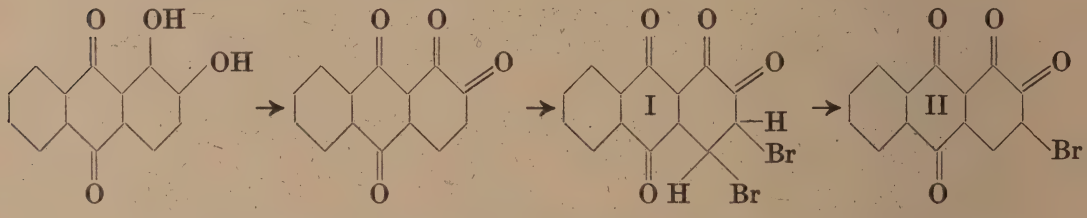




Chinizarinchinon

*Darstellung.*

**Halogenderivate.** *Alizarin*[1]) bildet beim Bromieren mit Brom-Bromkalium schließlich 3-Brom-alizarinchinon (II) über eine unbeständige rote Verbindung als Zwischenprodukt, die höchstwahrscheinlich das Alizarinchinon-dibromid (I) vorstellt:

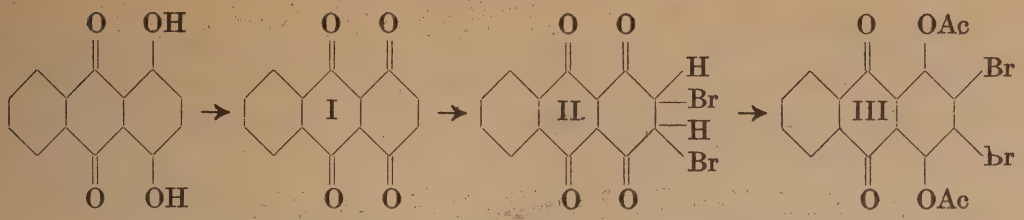



3,4-Dibrom-alizarinchinon läßt sich durch Oxydation von 3,4-Dibromalizarin mit Brom-Bromkalium darstellen.

*Chinizarin*[2]) wird von Brom in Eisessig zum Dichinon, dem Chinizarinchinon (I) oxydiert, das in der Hitze rasch und glatt Brom zum Dibromid (II) addiert. Interessant ist die Umlagerung des Dibromids in 2,3-Dibrom-chinizarin-diacetat (III) durch Acetanhydrid und Schwefelsäure:

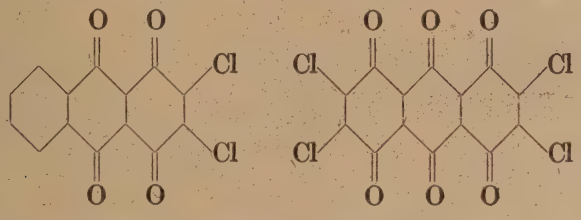
---

[1]) Dimroth, Schultze und Heinze, B. 54, 3040 (1921).
[2]) Dimroth, Schultze und Heinze, B. 54, 3036 (1921).



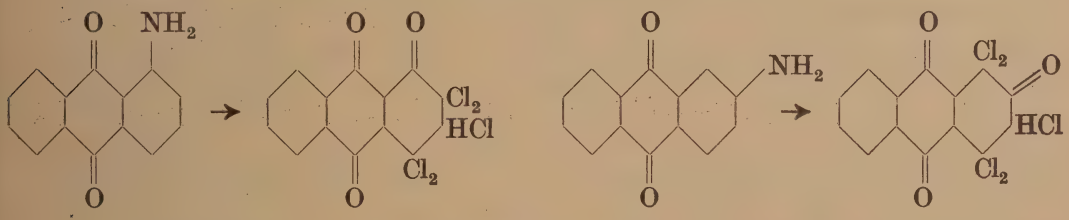

2-Brom-chinizarinchinon und 2,3-Dibrom-chinizarinchinon haben Dimroth, Friedemann und Kämmerer[1]) aus den gebromten Chinizarinen mit der Bleitetraacetat-Methode dargestellt.

Gechlorte Di- und Trichinone folgender Art:




sollen sich beim kräftigen Chlorieren von *p*-Diamino- oder *p*-Amino-oxy anthrachinonen bilden[2]).

Der beim Chlorieren von 1- und 2-Amino-anthrachinon (in Form der Chlorhydrate) stattfindende *Abbau* zu Benzoyl-benzoesäuren führt über folgende Dichinonderivate[3]):




**Oxyderivate.** Sie entstehen aus geeigneten Polyoxy-anthrachinonen durch *Oxydation mit Braunstein und konz. Schwefelsäure*; sie bilden sich aber nicht nur aus den genannten Polyoxy-anthrachinonen, ihren Hydrochinonen, sondern sind auch die Endprodukte der Hydroxylierung niedrighydroxylierter Anthrachinone, besonders wenn Braunstein als Oxydationsmittel verwandt wird[4]). Eine bessere Methode zu ihrer Darstellung ist die *Oxydation mittels Bleitetraacetat* in Eisessig[5]). Einige wenige Oxy-anthradichinone entstehen schon bei Einwirkung des *Luftsauerstoffes* auf den alkalischen Lösungen der Oxy-anthrachinone[6]).

Mit der Bleitetraacetat-Methode sind z. B. 2-Acetoxy-, 5-Oxy- und 6-Oxy-chinizarinchinon aus 2-Acetyl-purpurin, 1,4,5- bzw. 1,4,6-Trioxy-

[1]) Dimroth, Friedemann und Kämmerer, B. **53**, 485 (1920).

[2]) Höchst, D.R.P. 258556 (1911); Frdl. **11**, 549.

[3]) Fries und Auffenberg, B. **53**, 23 (1920). — Fries und Hartmann, B. **54**, 193 (1921).

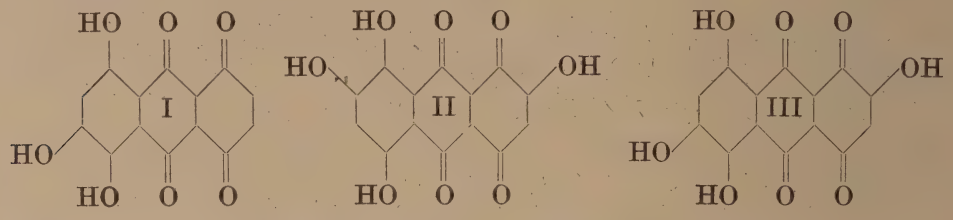
[4]) Bayer, D.R.P. 66153 (1891); Frdl. **3**, 215; 68113 (1891); Frdl. **3**, 219; 68114 (1891); Frdl. **3**, 221; 68123 (1891); Frdl. **3**, 222.

[5]) Dimroth, Friedemann und Kämmerer, B. **53**, 484 (1920).

[6]) Bayer, D.R.P. 66153 (1891); Frdl. **3**, 215; 68113 (1891); Frdl. **3**, 219.

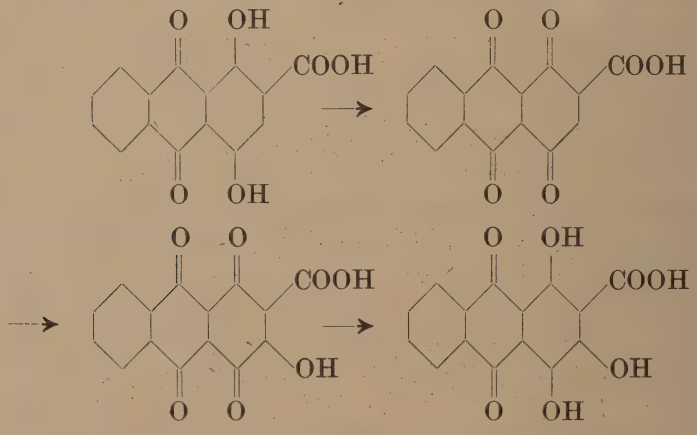
anthrachinon gewonnen worden. Weitere Derivate, wie 2,7-Diacetoxy-chinizarinchinon, 5,8-Dioxy-chinizarinchinon und 5,8-Dioxy-alizarinchinon wurden aus 2,7-Diacetyl-oxy-anthrapurpurin, aus 1,4,5,8-Tetraoxy-anthrachinon bzw. aus Alizarinbordeaux zwar dargestellt, aber wegen zu großer Zersetzlichkeit nicht in freiem Zustande isoliert[1]).

Die Chinone des Alizarinpentacyanins (I)[2]), Alizarinhexacyanins (II)[3]) und Anthracenblaus (III)[4]):




entstehen außer bei der Hydroxylierung anderer Oxy-anthrachinone mittels Braunstein in konzentrierter Schwefelsäure auch noch durch Oxydation der alkalischen Lösungen der genannten drei Farbstoffe mit Luftsauerstoff, schließlich auch durch Oxydation der ähnlichen Amino-oxy-anthrachinone[5]).

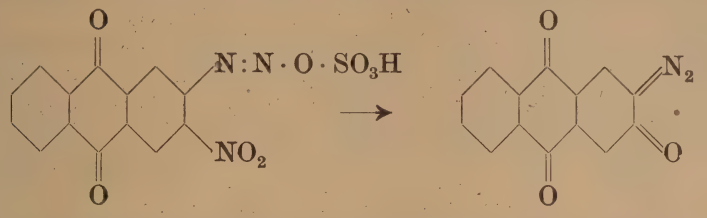
In manchen anderen Fällen sind ferner noch Dichinone als Zwischenprodukte bei Oxydations- und Austauschreaktionen angenommen oder auch nachgewiesen worden. So ist eine Chinizarinchinon-2-carbonsäure das primäre Produkt der Oxydation der Chinizarin-2-carbonsäure mit Braunstein und Schwefelsäure, welches weiterhin zur 3-Oxy-chinizarinchinon-2-carbonsäure oxydiert wird, die man mit Bisulfit zur Purpurin-3-carbonsäure reduzieren kann[6]):




*Imide der Anthrapolychinonderivate* finden sich mehrfach in der Patentliteratur erwähnt[7]). Sie spielen eine Rolle bei manchen technisch wichtigen Umsetzungen, z.B. bei der Überführung der Dinitro-anthrachinone in Anthracenblau.

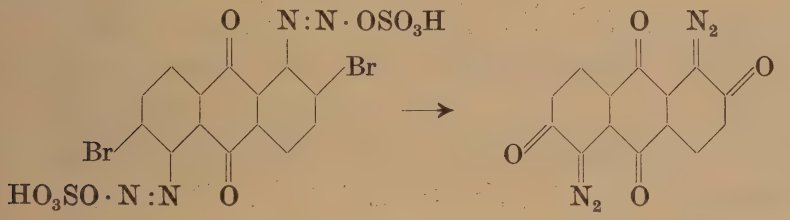
[1]) Dimroth, Friedemann und Kämmerer, B. **53**, 486 (1902). — Dimroth und Hilcken, B. **54**, 3058 (1921). [2]) Bayer, D.R.P. 66153 (1891); Frdl. **3**, 215.
[3]) Bayer, D.R.P. 66153 (1891); Frdl. **3**, 215.
[4]) Bayer, D.R.P. 68113 (1891); Frdl. **3**, 219.
[5]) Bayer, D.R.P. 73942 (1892); Frdl. **3**, 228.
[6]) Bayer, D.R.P. 272301 (1913); Frdl. **11**, 592.
[7]) Bayer, D.R.P. 105567 (1897); Frdl. **5**, 277; 113724 (1899); Frdl. **6**, 348; 116746 (1899); Frdl. **6**, 350; 119756 (1899); Frdl. **6**, 345. — Kopetschni, D.R.P. 411531 (1923).

Eine interessante Gruppe von Polychinonderivaten sind die *Chinondiazide*, die sich aus solchen Diazoniumsalzen bilden, welche in *o*- oder *p*-Stellung zur Diazogruppe einen negativen Substituenten enthalten. So liefert 3-Nitro-anthrachinon-2-diazoniumsulfat beim Erhitzen mit Acetanhydrid in kleinen Portionen das schön rote Diazid des Hystazarinchinons[1]):




Auf analoge Weise entsteht das sehr ähnliche Diazid des Alizarinchinons.

2,6-Dibrom-anthrachinon-1,5- bis-diazoniumsulfat liefert, in verdünnter Säure gekocht, ein Bis-trichinon-diazid[2]):




2,4,6,8-Tetrabrom-anthrachinon-1,5-diazoniumsulfat aber nur ein Dichinon-diazid, weil eine Diazoniumgruppe durch Hydroxyl ersetzt wird.

Ein *p*-Chinon-diazid haben Gattermann und Rolfes[3]) aus 1-Nitro-anthrachinon-4-diazoniumsulfat in wäßriger Lösung schon in der Kälte erhalten.

*Eigenschaften.*

Nicht alle nukleären Derivate der Anthrapolychinone sind stabil, im allgemeinen aber erhöhen Substituenten die Stabilität. 2,3-Dibrom-chinizarinchinon z. B. ist so beständig, daß man bei seiner Darstellung während der Oxydation ruhig bis 50, 60° erhitzen darf. Es verträgt ferner das Trocknen bei 120°.

Besonders deutlich offenbart sich der stabilisierende Einfluß von Hydroxylgruppen in den hochhydroxylierten Polychinonen. Während z. B. Chinizarinchinon durch Alkali oder konzentrierte Schwefelsäure sofort zerstört wird, werden hochhydroxylierte Anthrachinone gerade in alkalischer oder konz. schwefelsaurer Lösung zu Polychinonderivaten oxydiert. Während ferner Acetanhydrid + Schwefelsäure beim Chinizarinchinon oder 2-Acetoxy-chinizarinchinon sofort die Chinongruppe angreift, acetyliert es bei den Polyoxypolychinonen nur die Hydroxylgruppen.

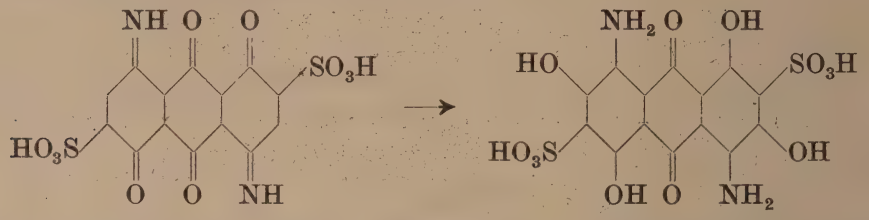
Die vermehrte Beständigkeit beruht zum Teil auf einer durch die Hydroxyle bewirkten Herabsetzung der Oxydationskraft, wobei es nicht nur auf die Zahl, sondern auch auf die Stellung der Hydroxyle ankommt.

---

[1]) Munenari Tanaka, B. 58, 1986 (1925).
[2]) Scholl, Eberle und Tritsch, M. 32, 1051 (1911).
[3]) Gattermann und Rolfes, A. 425, 142 (1921).

Die Lösungen der Oxy-anthradichinone besitzen zum Unterschied von denen der entsprechenden Oxy-anthrachinone *keine Fluoreszenz*. Was ihre Farbe anbetrifft, so bewirkt der Übergang vom Oxy-anthrachinon zum Oxy-anthradichinon *Farberhöhung*, wenn keine oder nur eine Hydroxylgruppe vorhanden ist, *Farbvertiefung* dagegen, wenn zwei freie Hydroxylgruppen anwesend sind, die zueinander in *p*-Stellung stehen[1]).

Chemisch sind die Polychinonderivate durch ihr *Additionsvermögen* ausgezeichnet. Hervorgehoben zu werden brauchen nur die Addition von Wasser an Chinonimide (durch Erhitzen mit Borsäure und Schwefelsäure), die zu *p*-Amino-oxy-anthrachinonen führt[2]):

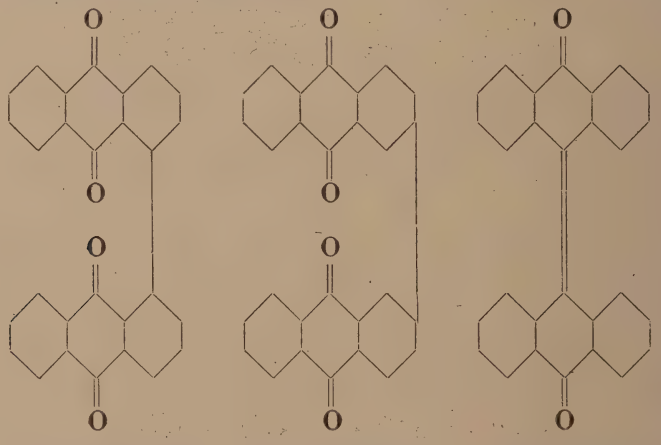



ferner die Addition von Wasser[3]), Phenolen[4]) und Ammoniak[5]) an die Polychinone selbst.

Durch Sulfit werden natürlich die Polychinonderivate reduziert, die Chinone selbst zu Oxy-anthrachinonen[6]), die Chinonimide zu Amino-oxy-anthrachinonen[7]).

## VI. Dianthrachinonyle mit Derivaten.

Die wichtigsten Chinone, die sich von den drei möglichen symmetrischen Dianthrylen ableiten, sind folgende:



1,1′-Dianthrachinonyl vom (unbekannten) 1,1′-Dianthryl

2,2′ Dianthrachinonyl vom 2,2′-Dianthryl

9,9′-Dianthron vom 9,9′-Dianthranyl

[1]) Dimroth und Hilcken, B. 54, 3053 (1921).
[2]) Bayer, D.R.P. 119756 (1899); Frdl. 6, 345.
[3]) Bayer, D.R.P. 119756 (1899); Frdl. 6, 345.
[4]) Bayer, D.R.P. 70234 (1891); Frdl. 3, 230; 71306 (1891); Frdl. 3, 232.
[5]) Bayer, D.R.P. 62019 (1890); Frdl. 3, 235; 68112 (1891); Frdl. 3, 237.
[6]) Bayer, D.R.P. 66153 (1891); Frdl. 3, 215; 68113 (1891); Frdl. 3, 219.
[7]) Bayer, D.R.P. 113724 (1899); Frdl. 6, 348.

Unsymmetrische Dianthryle und Dianthrachinonyle (1,2′, 1,9′ usw.) sind überhaupt nicht bekannt. Da 9,9′-Dianthron wegen seiner sehr engen Beziehungen zu den Dianthranylen an anderer Stelle seine Besprechung gefunden hat, bleiben hier nur die beiden Dianthrachinonyle zu behandeln.

In theoretischer Hinsicht bietet die Chemie der Dianthrachinonyle kein besonderes Interesse, weil sie gegenüber der Anthrachinonchemie kaum Neues aufweist. Auch in praktischer Hinsicht sind die Dianthrachinonyle nur insofern von Interesse, als sie die gegebenen Zwischenprodukte für hochkondensierte Systeme wie Flavanthrene und Helianthrone vorstellen (vgl. auch S. 541).

## 1. Darstellung.

Man gelangt zu Dianthrachinonylen durch Phthalsäuresynthese aus Diphenylderivaten oder durch Verknüpfung zweier Anthrachinonkerne. Diese kann erfolgen:

1. bei Halogen-anthrachinonen durch Erhitzen mit Kupferpulver,
2. bei Anthrachinon-mercaptanen, -disulfiden und -rhodaniden durch Erhitzen mit Kupferpulver,
3. bei Anthrachinon-diazoniumsalzen durch Behandeln mit Kupferpulver oder Cuprohalogeniden,
4. bei Oxy-anthrachinonen durch bestimmte oxydative Prozesse.

Die *Phthalsäuresynthese* ist für den Zweck der Darstellung von Dianthrachinonylen kaum von Bedeutung. Unter den gewöhnlich üblichen Bedingungen, d. h. in Gegenwart von Lösungsmitteln lassen sich zwei Phthaloylreste in Diphenyl überhaupt nicht einführen; dies gelingt nur beim Verbacken mit Aluminiumchlorid bei 100°[1]). Hierbei entsteht ein Gemisch der Monophthaloylsäure, der Diphthaloylsäure, Phenyl-anthrachinon und dem einseitigen Kondensationsprodukt der Diphthaloylsäure. Bei der Weiterkondensation des Gemisches mit konz. Schwefelsäure wird 2,2′-Dianthrachinonyl erhalten. Homologe Diphenyle verhalten sich sehr verschieden bei dieser Synthese[2]). *o*-Ditolyl gibt auch in Schwefelkohlenstoff schon eine Diphthaloylsäure, aus der jedoch nur schwer ein reines Dimethyl-dianthrachinonyl zu erhalten ist. Ebenfalls mit zwei Molekülen Phthalsäure-anhydrid reagiert *asymm.* *m*-Dixylyl; hier ist 2,4,2′,4′-Tetramethyl-1,1′-dianthrachinonyl ganz gut zu gewinnen, wenn auch nicht in sehr guter Ausbeute[3]). Nur eine Monophthaloylsäure gibt *p*-Ditolyl.

Diphenol, Diresorcin[4]) und Tetramethoxy-diphenyl[5]) endlich sind nur durch Verbacken mit Aluminiumchlorid der Synthese von Oxy-dianthrachinonylen zugänglich zu machen. Man wendet hier am besten gleich die direkte Methode an, d. h. kondensiert in einer Operation mit Aluminiumchlorid gleich zu Dianthrachinonylderivaten.

Wichtiger als die Phthalsäuresynthese sind die Reaktionen, die auf der

---

[1]) Scholl und Neovius, B. 44, 1075 (1911).
[2]) Scholl und Seer, B. 44, 1091 (1911).
[3]) Scholl, Liese, Michelson und Grunewald, B. 43, 512 (1910).
[4]) Scholl und Seer, B. 44, 1091 (1911).
[5]) Seer und Ehrenreich, M. 34, 631 (1913).

*Verknüpfung zweier Anthrachinonkerne* beruhen; unter ihnen wiederum ist die zuerst aufgeführte, von Ullmann benutzte Methode die wichtigste.

**Zu 1.** Die Ausführung des Verfahrens[1]) gestaltet sich so, daß man das *Halogen-anthrachinon* mit Kupferpulver gemischt auf eine bestimmte, von Fall zu Fall zu ermittelnde Temperatur erhitzt, bei der unter beträchtlicher Erwärmung die Reaktion einsetzt. Bisweilen ist die Verwendung hochsiedender Verdünnungsmittel wie Nitrobenzol oder Naphthalin empfehlenswert; Zusatz von Natriumacetat verbietet sich jedoch, weil sonst einfach Ersatz des Halogens durch Wasserstoff ohne Verknüpfung der beiden Anthrachinonylreste erfolgt.

Die Reaktion ist mit Chlor-, Brom- und Jod-anthrachinonen durchführbar. Sehr oft werden wegen der hohen Reaktivität Jodderivate bevorzugt, doch liefert in manchen Fällen das entsprechende Chlorderivat höhere Ausbeuten. So erhielten Scholl und Mansfeld[2]) 1,1′-Dianthrachinonyl aus 1-Jod-anthrachinon in nur 20% Ausbeute, Ullmann und Minajeff[3]) aus 1-Chlor-anthrachinon in 77% Ausbeute. In der $\beta$-Reihe wird sich jedoch die Verwendung von Jod-anthrachinonen empfehlen, wenn es auch vorkommt, daß selbst diese nur minimale Ausbeuten geben. 2-Methoxy-1-jod-anthrachinon z. B. gibt das 1,1′-Dianthrachinonylderivat in 20% Ausbeute, 3-Methoxy-2-jod-anthrachinon das 2,2′-Dianthrachinonylderivat nur zu 2%! Sind $\alpha$- und $\beta$-ständige Halogenatome im Molekül, so treten selbstverständlich die $\alpha$-ständigen in Reaktion. 2-Chlor-anthrachinon gibt jedenfalls überhaupt kein 2,2′-Dianthrachinonyl.

**Zu 2.** Eine ganz analoge Reaktion hat Kopetschni[4]) mit *Schwefelderivaten des Anthrachinons*, insbesondere Disulfiden und Rhodaniden durchgeführt. Diese gehen beim Erhitzen mit Kupferpulver in hochsiedenden Mitteln wie Anthracen mit guter Ausbeute (80%) in Dianthrachinonyle über.

**Zu 3.** Anstatt die *Diazoniumsalze* des Anthrachinons mit Kaliumjodid in Jodanthrachinone überzuführen und diese dann mit Kupfer zu erhitzen, kann man sie auch bei tieferer Temperatur direkt in Dianthrachinonyle überführen, indem man die trockenen Salze mit Acetanhydrid übergießt und Kupferpulver zusetzt[5]). Unter Stickstoffentwicklung findet dann die Verknüpfung statt. Selbst in wäßriger Lösung kann dieser Prozeß mit Cuprochlorid oder -bromid durchgeführt werden, erfordert aber dann den Ausschluß von Halogenwasserstoffsäuren[6]). Sind diese nämlich in größerer Menge vorhanden, so findet Ersatz der Diazogruppe durch Halogen statt. Die direkte Dianthrachinonylsynthese aus Diazoniumsalzen versagt in der $\beta$-Reihe völlig[7]).

---

[1]) Scholl, B. **40**, 1696 (1907); **43**, 355 (1910). — Scholl und Mansfeld, B. **43**, 1739 (1910). — Scholl und Neovius, B. **44**, 1088 (1911). — Benesch, M. **32**, 447 (1911). — Ullmann und Minajeff, B. **45**, 687 (1912). — Ullmann und Junghans, A. **339**, 332 (1913). — Ullmann und Bincer, B. **49**, 741 (1916). — Ullmann und Eiser, B. **49**, 2161 (1916). — Scholl und Dischendorfer, B. **51**, 452 (1918). — Eckert und Tomaschek, M. **39**, 843 (1918). — Bad., D.R.P. 180157 (1905); Frdl. **8**, 355; 241472 (1910); Frdl. **10**, 687. — Ullmann, D.R.P. 248999 (1911); Frdl. **11**, 708.

[2]) Scholl und Mansfeld, B. **43**, 1739 (1910).

[3]) Ullmann und Minajeff, B. **45**, 687 (1912).

[4]) Kopetschni, D.R.P. 360419 (1914); Frdl. **14**, 852; 362984 (1915); Frdl. **14**, 853.

[5]) Scholl, B. **40**, 1696 (1907). — Bad., D.R.P. 184495 (1905); Frdl. **9**, 794.

[6]) Bad., D.R.P. 215006 (1908); Frdl. **9**, 795.

[7]) Scholl und Neovius, B. **44**, 1088 (1911).

**Zu 4.** Die *Oxydation* durch Hypochlorite oder durch Kalischmelze führt nur bei *Oxy-anthrachinonen* und nur bei bestimmten unter ihnen zu Dianthrachinonylderivaten und soll deshalb bei den Oxyderivaten besprochen werden. *Pyrogen* findet jedoch auch schon beim Anthrachinon eine solche Verknüpfung statt: beim Überhitzen an gelbglühenden Platindrähten liefert dieses 2,2′-Dianthrachinonyl[1]).

Eine ganz spezielle Methode haben Eckert und Hampel zur Darstellung des α-Dializarins angewandt (siehe unter Oxyderivate).

## 2. Derivate.

*Homologe* sind zum Teil durch Phthalsäuresynthese, zum Teil nach der Ullmannschen Methode erhalten worden. Besonderes Interesse besitzt nur 2,2′-Dimethyl-1,1′-dianthrachinonyl, weil es durch intramolekulare Kondensation leicht in das wertvolle Pyranthron überzuführen ist[2]) (siehe unten).

*Halogenderivate* sind wenig bekannt. Sie sind nach der Ullmannschen Methode aus Dihalogen-anthrachinonen zu erhalten, weil nur ein Halogenatom in jedem Moleküle im Sinne der Dianthrachinonylbildung reagiert. Von reinen α-Halogen-anthrachinonen verhält sich jedoch nur das 1,4-Dichloranthrachinon wie 1-Chlor-anthrachinon und weder 1,5- noch 1,8-Dichloranthrachinon und auch nicht 1,4,5,8-Tetrachlor-anthrachinon reagieren beim Erhitzen mit Kupferpulver in Nitrobenzol[3]).

*Nitroderivate* sind nach den angeführten Methoden wegen der Beschaffung der Ausgangsmaterialien schwer zu erhalten[4]), leicht aber durch Nitrierung der Dianthrachinonyle und ihrer Derivate, wobei jedoch in ihrer Konstitution noch nicht festgelegte Derivate entstehen[5]). Bei der Reduktion in üblicher Weise geben sie

*Aminoderivate.* 2,2′-Diamino-1,1′-dianthrachinonyl ist nur schwer als solches zu erhalten[6]), weil es außerordentlich leicht unter Wasseraustritt in Flavanthren übergeht (siehe unten).

*Oxyderivate* des 1,1′-Dianthrachinonyls sind durch direkte Phthalsäuresynthese und durch Ullmannsche Reaktion zugänglich, solche des 2,2′-Dianthrachinonyls aus gewissen Oxy-anthrachinonen durch Oxydation. Beim 1-Oxy-anthrachinon findet diese Oxydation in der Kalischmelze statt[7]), (nebenher entsteht dabei etwas Alizarin), beim Chinizarin sogar schon, wenn es mit wäßrigem Kaliumcarbonat auf 120° erhitzt wird[8]). Zusatz eines Oxydationsmittels ist nicht erforderlich, weil die Carbonyle die Rolle eines solchen übernehmen; man findet die Endprodukte deshalb teilweise in Form von Leukoprodukten vor. Alizarin wird in alkalischer Lösung durch Hypochlorit

[1]) H. Meyer und Hofmann, M. **37**, 681 (1916).

[2]) Scholl, B. **43**, 346 (1910). — Bad., D.R.P. 174494 (1905); Frdl. **8**, 359; 175067 (1905); Frdl. **8**, 356. [3]) Eckert und Tomaschek, M. **39**, 839 (1918).

[4]) Kopetschni, D.R.P. 363930 (1914); Frdl. **14**, 850.

[5]) Scholl, B. **43**, 355 (1910). — Scholl und Mansfeld, B. **43**, 1738 (1910). — Scholl und Neovius, B. **44**, 1088 (1911).

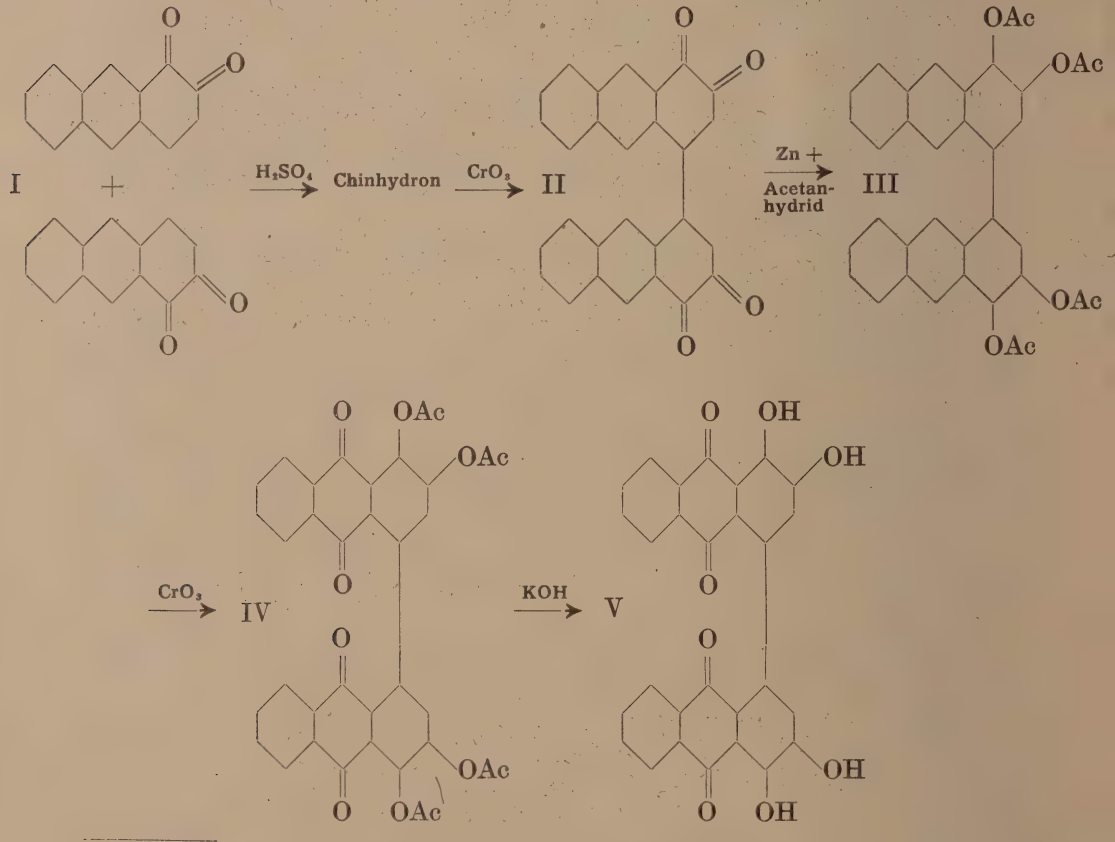
[6]) Scholl und Dischendorfer, B. **51**, 452 (1918). — Ullmann, D.R.P. 248999 (1911); Frdl. **11**, 708.

[7]) Bayer, D.R.P. 167461 (1904); Frdl. **8**, 239. — Scholl, Schwinger und Dischendorfer, B. **52**, 2254 (1919).

[8]) Bayer, D.R.P. 146223 (1902); Frdl. **7**, 185. — Scholl, Schwinger und Dischendorfer, B. **52**, 2254 (1919).

zu 3,4,3′,4′-Tetraoxy-2,2′-dianthrachinonyl oxydiert[1]). Alle diese Oxydianthrachinonyle lassen sich durch Erhitzen mit Zinkchlorid zu Furanderivaten (Diphthaloyl-diphenylenoxyden) anhydrisieren; die Verknüpfung der Anthrachinonkerne hat also in allen Fällen in $\beta$-Stellung stattgefunden.

Schwierigkeiten bereitet bisweilen die Darstellung bestimmter Oxydianthrachinonyle nach dem Kupfer-Verfahren. Man ist in manchen Fällen gezwungen, von den Äthern auszugehen, und diese erweisen sich nach vollzogener Kondensation als selbst durch Aluminiumchlorid nur teilweise verseifbar[2]). Die Darstellung des 3,4,3′,4′-Tetraoxy-1,1′-dianthrachinonyls, welche aus diesen Gründen nach der Ullmannschen Methode mißlang, ließ sich ebensowenig auch durch Austausch des Halogens im 3,3′-Dibrom-4,4′-dioxy-1,1′-dianthrachinonyl bewerkstelligen. Sie gelang jedoch Eckert und Hampel[3]) auf einem für die Darstellung von Dianthrachinonylen ganz neuen Wege: 1,2-Anthrachinon (I) wurde mit Schwefelsäure zum Chinhydron des 3,4,3′,4-Tetraoxo-1,1′-dianthryl-tetrahydrids-(3,4,3′,4′) (II) kondensiert, das *Dichinon* reduzierend acetyliert und dann das Tetraacetoxyderivat (III) mit Chromsäure zu Tetraacetyl-dializarin (IV) oxydiert, welches unschwer zu Dializarin (V) verseifbar war:




[1]) Scholl, B. **52**, 1829 (1919); D.R.P. 274784 (1913); Frdl. **12**, 434.
[2]) Seer und Ehrenreich, M. **34**, 631 (1913).
[3]) Eckert und Hampel, B. **60**, 1693 (1927).

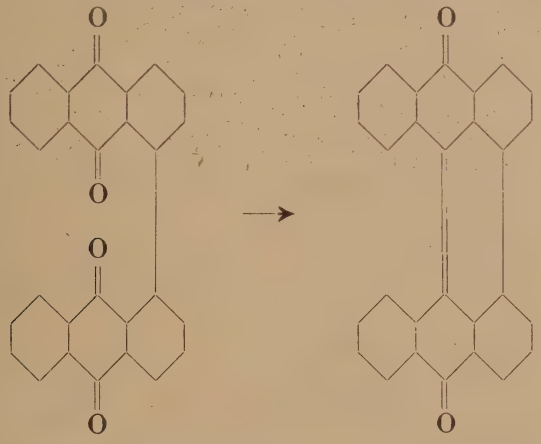
*Carbonsäuren* wurden teils nach Ullmanns Methode[1]), teils durch Oxydation von Methyl-dianthrachinonylen gewonnen[2]).

*Aldehyde*, sehr brauchbare Ausgangsmaterialien für Pyranthronsynthesen können nach Ullmanns Methode dargestellt werden[3]).

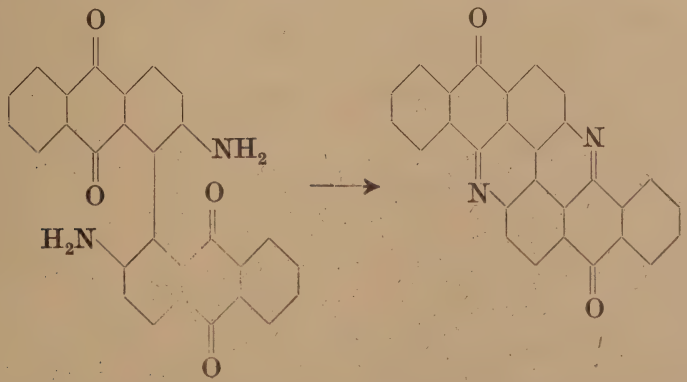
## 3. Eigenschaften.

Die Dianthrachinonyle sind meist gelb gefärbt, die Aminoderivate rot. Die hellgefärbten Lösungen der 1,1′-Verbindungen in konz. Schwefelsäure nehmen auf Zusatz von Kupferpulver durch Helianthronbildung tiefe grüne Farbe an. Diese Reaktion kann als charakteristisch für 1,1′-Dianthrachinonyle gelten. In verküptem Zustande besitzen Dianthrachinonyle keine Affinität zur Baumwolle. Geeignete Oxy-dianthrachinonyle besitzen natürlich beizfärbende Eigenschaften; doch sind die Töne, welche z. B. 3,4,3′4′-Tetraoxy-2,2′-dianthrachinonyl („β-Dializarin") liefert, nicht so schön wie die des Alizarins selbst. α-Dializarin gibt auf tonerdegebeizter Wolle sogar nur schwach braune, ganz unbrauchbare Töne.

Viele Dianthrachinonyle sind intramolekularer Kondensation fähig. So geben alle 1,1′-Derivate bei der Reduktion mit Kupferpulver in konz. Schwefelsäure glatt *ms*-Benzo-dianthrone (Helianthrone):



Einige *o,o′*-Biderivate der 1,1′-Reihe sind in höher kondensierte Systeme überzuführen, so das Diaminoderivat in Flavanthren:



[1]) Scholl, M. **34**, 1011 (1913). [2]) Scholl, B. **40**, 1696 (1907).
[3]) Bad., D.R.P. 241472 (1910); Frdl. **10**, 687; vgl. 240834 (1910); Frdl. **10**, 606.

## Tabelle 56.
## Dianthrachinonyle.

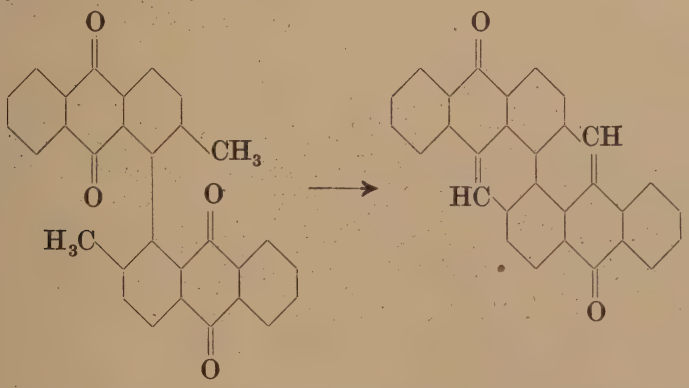
| | Schmelzpunkt | Farbe | Farbe der Lösung in $H_2SO_4$ | Darstellungsmethode[1]) | Autor |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,1′-Dianthrachinonyl | 426—427° (korr.) | | | 2 (J) | Scholl u. Mansfeld, B. 43, 1739 |
| | 435° | gelb | — | 2 (Cl) | Ullmann u. Minajeff, B. 45, 687 |
| | 430° | | | 3 | Kopetschni, D.R.P. 360419 |
| 2,2′-Dimethyl-1,1′-dianthrachinonyl | 360—367° (korr.) | bräunlichgelb | gelb | 2<br>4 | Scholl, B. 40, 1696 |
| 4,4′-Dimethyl-1,1′-dianthrachinonyl | 385—386° | gelb | orange | 2 | Ullmann u. Minajeff, B. 45, 687 |
| 2,4,2′,4′-Tetramethyl-1,1′-dianthrachinonyl | 296—298° | gelb | — | 2 (J) | Scholl, B. 43, 346 |
| 2,2′-Diäthyl-1,1′-dianthrachinonyl | 315° | gelbbraun | gelb | 2 (J) | Scholl, M. 32, 687 |
| 2,2′-Dipropyl-1,1′-dianthrachinonyl | 214—215° | — | braun | 2 (J) | Scholl, M. 32, 687 |
| 2,2′-Diisopropyl-1,1′-dianthrachinonyl | 326° | — | rotgelb | 2 (J) | Scholl, M. 32, 687 |
| 2,2′-Dioxy-1,1′-dianthrachinonyl | — | grün | — | 2 (J) | Benesch, M. 32, 447 |
| 2,2′-Dimethoxy-1,1′-dianthrachinonyl | 346° | gelblich | — | 2 (J) | Benesch, M. 32, 447 |
| 4,4′-Dioxy-1,1′-dianthrachinonyl | kein Schmp. | braun | — | 1 | Scholl u. Seer, B. 44, 1091 |
| 4,4′-Dimethoxy-1,1′-dianthrachinonyl | — | braun | braunrot | 2 (Cl oder Br) | Eckert u. Hampel, B. 60, 1697 |
| 2,4,2′,4′-Tetraoxy-1,1′-dianthrachinonyl | kein Schmp. | hellgrün | — | 1 | Scholl u. Seer, B. 44, 1091 |
| 3,4,3′,4′-Tetraoxy-1,1′-dianthrachinonyl („α-Dializarin“) | — | orangegelb | rot | Spezialmethode | Eckert u. Hampel, B. 60, 6 3 |
| 3,4,3′,4′-Tetramethoxy-1,1′-dianthrachinonyl | 337—338° | — | kirschrot | 2 (J) | Seer u. Ehrenreich, M. 34, 631 |
| 3,3′-Dichlor-1,1′-dianthrachinonyl | — | grüngelb | gelb | 2 (Cl) | Eckert u. Tomaschek, M. 39, 839 |
| 4,4′-Dichlor-1,1′-dianthrachinonyl | — | hellgelb | gelb | 2 (Cl) | Eckert u. Tomaschek, M. 39, 839 |
| 3,3′-Dibrom-1,1′-dianthrachinonyl | 397° | gelb | gelb | 2 (Br) | Ullmann u. Eiser, B. 49, 2161 |
| 2,2′-Dinitro-1,1′-dianthrachinonyl | 342° (Zers.) | gelblich | — | 2 (Cl) | Kopetschni, D.R.P. 363930 |
| 2,2′-Diamino-1,1′-dianthrachinonyl | — | rot | — | 2 (Cl) | Scholl u. Dischendorfer, B. 51, 452 |
| 1,1′-Dianthrachinonyl-2,2′-dialdehyd | — | — | rotgelb | 2 (Cl) | Bad., D.R.P. 241472 |
| 1,1′-Dianthrachinonyl-2,2′-dicarbonsäure | 355—355,5° | gelbbraun | — | mit $CrO_3$ | Scholl u. Tänzer, A. 433, 174 |
| | 334—337° (Zers.) | | | 2 (J) | Scholl, B. 40, 1691. — Scholl, M. 34, 1011 |

Tabelle 56 (Fortsetzung).

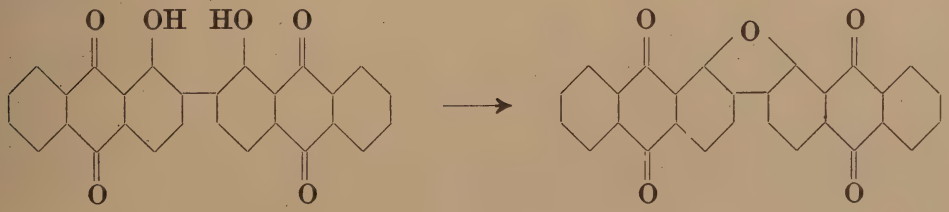
| | Schmelzpunkt | Farbe | Farbe der Lösung in $H_2SO_4$ | Darstellungsmethode[1]) | Autor |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,2′-Dianthrachinonyl | 387—388° | bräunlichgelb | hellgelb | 1<br>2 (J) | Scholl u. Neovius, B. 44, 1075 |
| 3,3′-Dimethyl-2,2′dianthrachinonyl | nur unrein erhalten | | | 1 | Scholl u. Seer, B. 44 1091 |
| 1,1′-Dioxy-2,2′-dianthrachinonyl | 480° (Zers.) | bräunlich gelb | braunrot | 5 | Scholl, Schwinger u. Dischendorfer, B. 52, 2254. — Bayer, D.R.P. 167461 |
| 3,3′-Dimethoxy-2,2′-dianthrachinonyl | — | — | — | 2 (J) | Benesch, M. 32, 447 |
| 1,4,1′,4′-Tetraoxy-2,2′-dianthrachinonyl | 420—430° (Zers.) | dunkelrot | violettrot | 5 | Scholl, Schwinger u. Dischendorfer, B. 52, 2254. — Bayer, D.R.P. 146223 |
| 3,4,3′,4′-Tetraoxy-2,2′-dianthrachinonyl („β-Dializarin“) | ca. 384—395° (Zers.) | dunkelgelbrot | rot | 5 | Scholl, B. 52, 1829 |
| 1,1′-Diamino-2,2′-dianthrachinonyl | — | rot | gelbbraun | 2, dann reduzieren | Höchst, D.R.P. 267833 |

[1]) 1: Phthalsäuresynthese. 2: aus Halogen-anthrachinonen mit Cu. 3: aus Anthrachinon-disulfiden mit Cu. 4: aus Anthrachinon-diazoniumsalzen mit Cu. 5: aus Oxy-anthrachinonen durch Oxydation.

das Dimethylderivat in Pyranthron



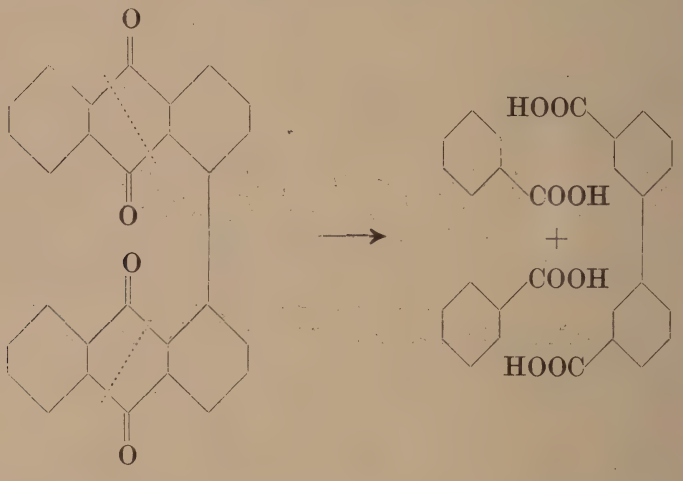

*o,o′*-Dioxyderivate von 2,2′-Dianthrachinonylen können zu Furanen anhydrisiert werden:



und schließlich geben die analogen *o,o'*-Diaminoderivate Pyrrolsysteme:

Diese mannigfache synthetische Verwendbarkeit ist es vor allem, die den Dianthrachinonylen Bedeutung verleiht.

Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der 1,1'-Dianthrachinonyl in der *Kalischmelze* Aufspaltung der beiden Anthrachinon-Mittelkerne erleidet[1]). Schon bei 200° entsteht in stürmischer Reaktion Benzoesäure und Diphenyl-*m,m'*-dicarbonsäure:

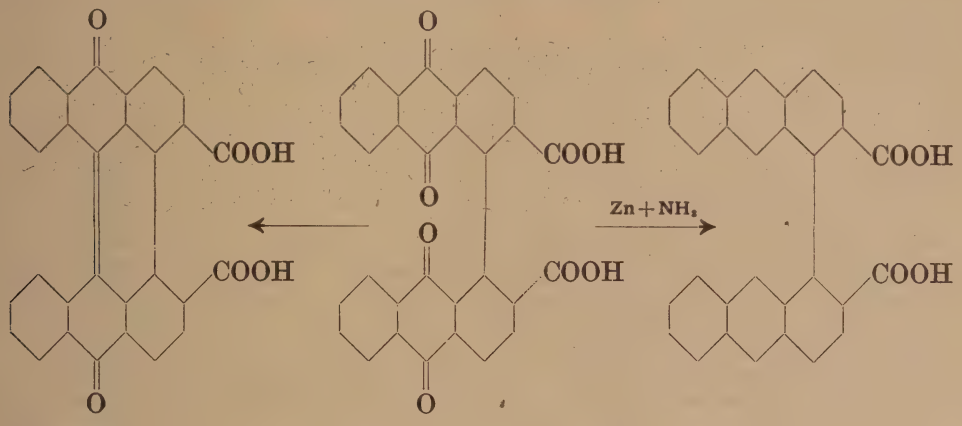



Bei der *Zinkstaubdestillation* liefern 2,2'-Dianthrachinonyl und seine Oxyderivate den ihnen zugrundeliegenden Kohlenwasserstoff *2,2'-Dianthryl*[2]). 1,1'-Dianthrachinonyl gibt bei gleicher Behandlung interessanterweise nicht 1,1'-Dianthryl — dieser Kohlenwasserstoff ist noch unbekannt —, sondern *ms*-Naphtho-dianthron, vermutlich über *ms*-Naphtho-dihydro-dianthryl (I):

[1]) Eckert, B. **58**, 321 (1925).

[2]) Scholl, B. **52**, 1829 (1919). — Scholl, Schwinger und Dischendorfer, B. **52**, 2254 (1919).

dem wohl eine gleiche Luftempfindlichkeit wie dem Dihydro-benzanthren (II) zuzuschreiben sein wird[1]). Vom 1,1′-Dianthryl ist jedoch schon ein Derivat, die 2,2′-Dicarbonsäure bekannt, welche bei der Reduktion der 1,1′-Dianthrachinonyl-2,2′-dicarbonsäure mittels Zinkstaub und Ammoniak an Stelle der zu erwartenden Helianthron-2,2′-dicarbonsäure entsteht[2]). Letztere läßt sich jedoch mittels Kupfer und Schwefelsäure darstellen:

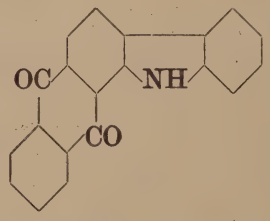



[1]) Scholl, B. 52, 1829 (1919).
[2]) Scholl und Tänzer, A. 433, 166 (1923).

# D. Kondensierte Systeme.

Um einen anschaulichen Überblick über die Fülle der kondensierten Anthrachinone und Anthrone zu geben und damit zugleich eine Verdeutlichung unseres Anordnungsprinzips sind zunächst die *Muttersubstanzen* der bisher beschriebenen Verbindungen zusammengestellt worden. Bei manchen Gruppen konnte aus Raummangel und im Interesse der Übersichtlichkeit lediglich eine Auswahl des Wichtigeren gegeben werden, so besonders bei den Azinen und Acridonen. Ausführlichere Zusammenstellungen finden sich zum Teil in den speziellen Kapiteln.

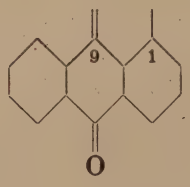
Um Mißverständnisse bei diesen oft komplizierten Gebilden möglichst einzuschränken, seien noch folgende *Bemerkungen zur Nomenklatur* vorausgeschickt. Im allgemeinen ist Scholls Nomenklatur-System durchgeführt worden, so bei den *peri*-kondensierten Systemen durchweg. Es ist aber bei andern Gruppen oft anschaulicher und ergibt auch weit einfachere Namen, den heterocyclischen Komplex samt angrenzenden Benzolkernen herauszuschälen und die Phthaloylreste als Pfröpflinge zu betrachten. So ist die Verbindung




als Anthrachinonderivat betrachtet ein *Indolo-anthrachinon*, als Carbazolderivat einfach ein *Phthaloyl-carbazol*, und letztere Bezeichnung haben wir vorgezogen.

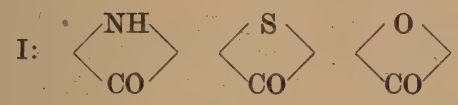
Es wäre unzweckmäßig gewesen, schon in der folgenden Übersicht die isocyclischen und heterocyclischen Verbindungen zu trennen, weil die Zusammenstellung gerade einer Vergleichung der Verbindungen förderlich sein soll. Später sind die Gruppen jedoch getrennt behandelt.

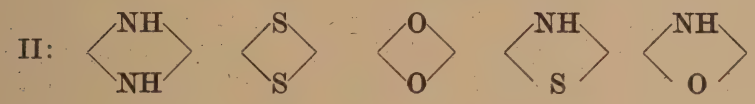
Wir sondern zunächst einmal die *peri*-anellierten Systeme (Anthrone):



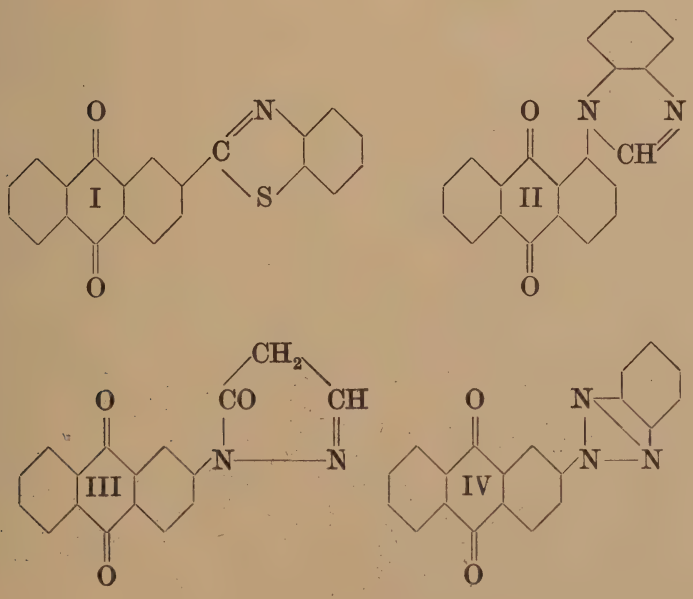
von den übrigen kondensierten Systemen ab, weil jene Anthrone durch einheitliche Bildungsweise (Wasserabspaltung aus geeigneten α-Derivaten des Anthrachinons) und auch durch ihre Eigenschaften, zum mindesten aber formal als gesonderte Klasse von Verbindungen erscheinen.

Unter den mit Sechsringen kondensierten Anthrachinonen heben sich zwei Gruppen heraus, die vielleicht als Acridongruppe (I) und als Indanthrengruppe (II) bezeichnet werden können.



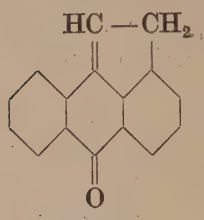




Bezüglich der Heterocyclen ist noch zu bemerken, daß im folgenden nur die Verbindungen behandelt werden, welche die Heterocyclen wirklich dem Anthrachinonsystem kondensiert enthalten. Heterocyclen mit Anthrachinonresten als Substituenten suche man unter den einfachen Anthrachinonderivaten, aus denen sie entstehen, so besonders die Thiazole (I) bei den Aldehyden (S. 488), die Imidazole (II) bei den Amino-anthrachinonen (S. 421), die Pyrazolone (III) bei den Hydrazino-anthrachinonen (S. 513), die Triazole (Pseudoazimide) (IV) bei den Azo-anthrachinonen (S. 510).

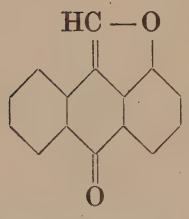


## Übersicht über die *peri*-kondensierten Anthrone

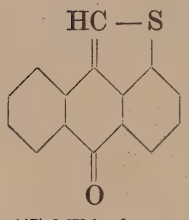
### Fünfringe



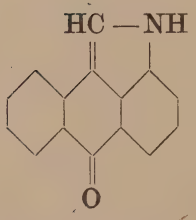
Aceanthron



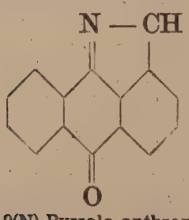
1(O),9-Furano-anthron



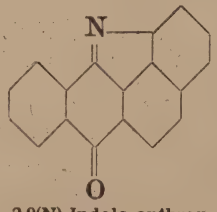
1(S),9-Thiopheno-anthron



1(N),9-Pyrrolo-anthron

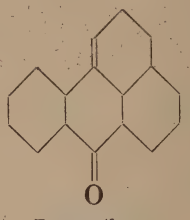


1,9(N)-Pyrrolo-anthron



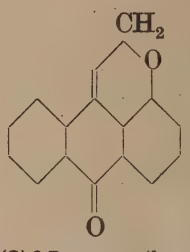
2,9(N)-Indolo-anthron

### Sechsringe

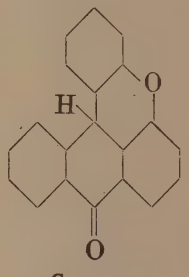


Benzanthron

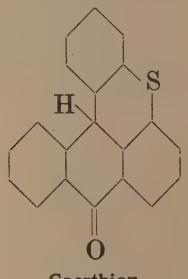
Naphthanthron



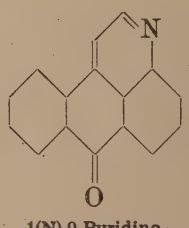
1(O),9-Pyrano-anthron



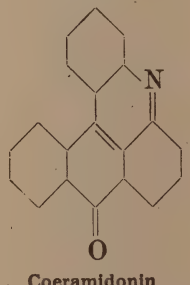
Coeroxon



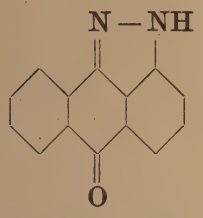
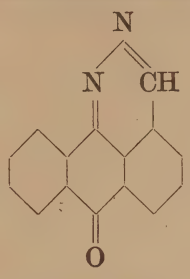
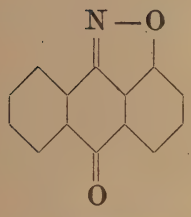
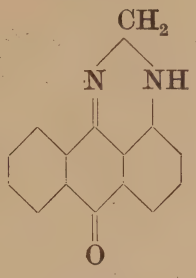
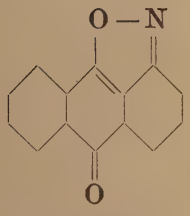
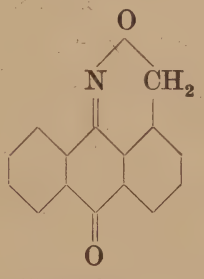
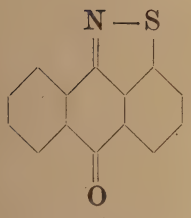
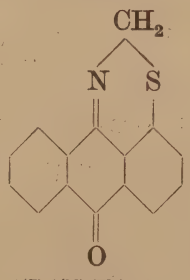
Coerthion



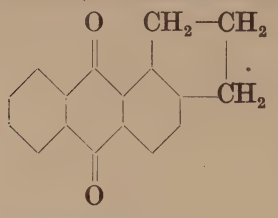
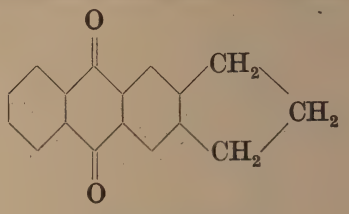
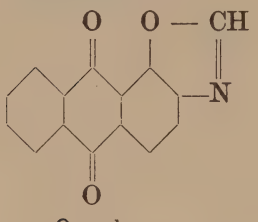
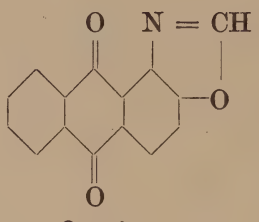
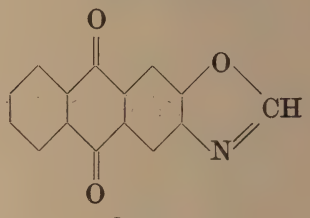
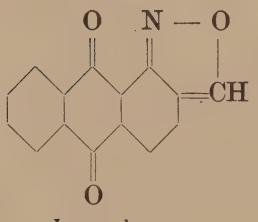
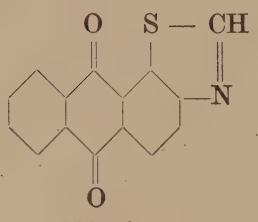
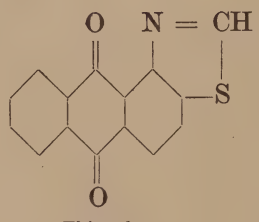
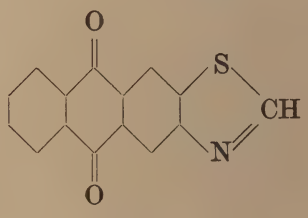
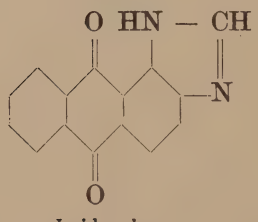
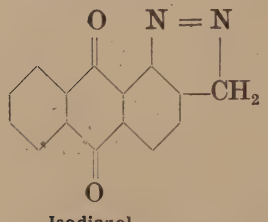
1(N),9-Pyridino-anthron

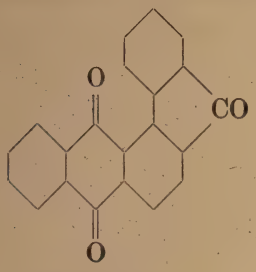
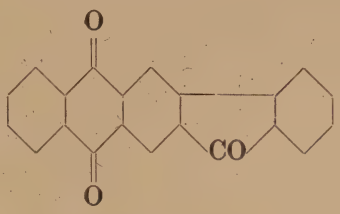
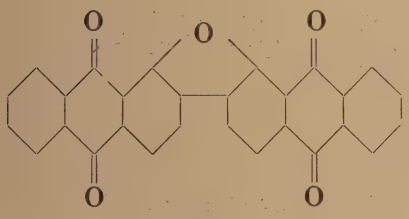
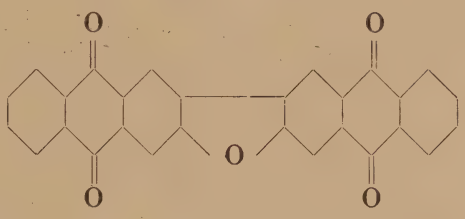
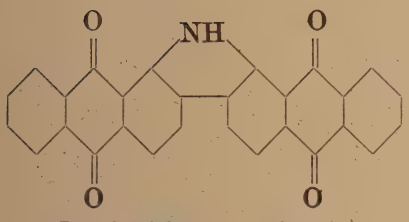
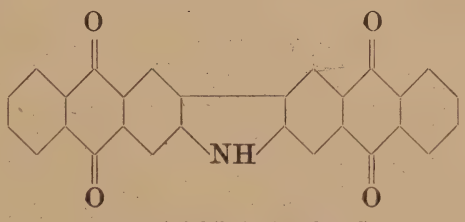
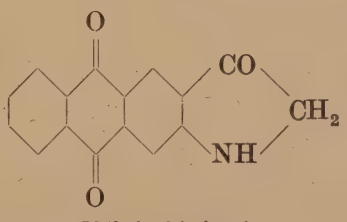
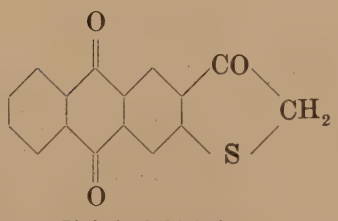


Coeramidonin

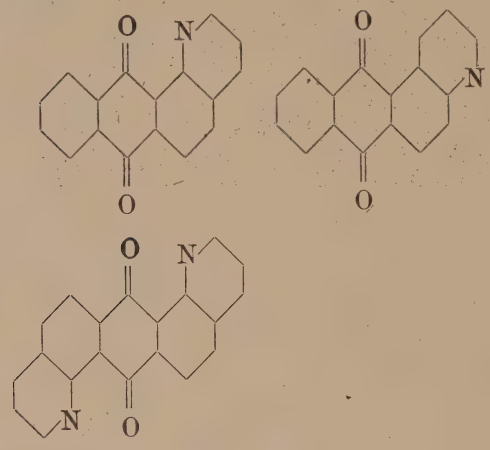
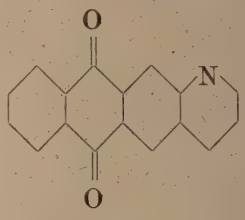
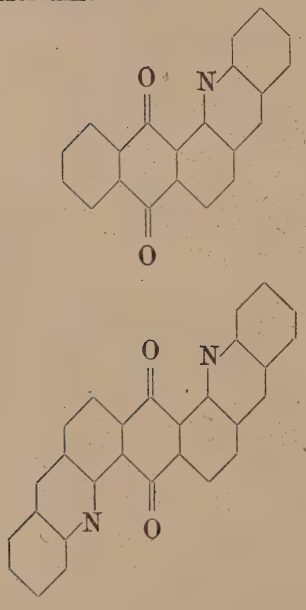
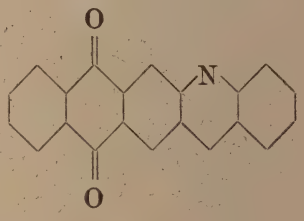
| Fünfringe | Sechsringe |
|---|---|
|  1,9-Pyrazolo-anthron |  1,9(N)-Pyridazino-anthron |
|  1,9(N)-Isoxazolo-anthron |  1,9-Pyrimidino-anthron |
|  1(N),9-Isoxazolo-anthron |  1(C),9(N)-Oxazino-anthron |
|  1,9(N)-Isothiazolo-anthron |  1(S),9(N)-Thiazino-anthron |

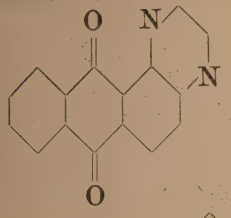
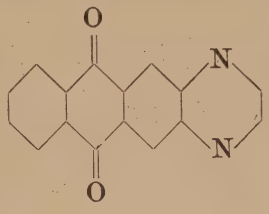
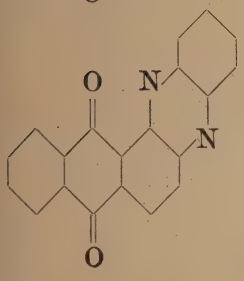
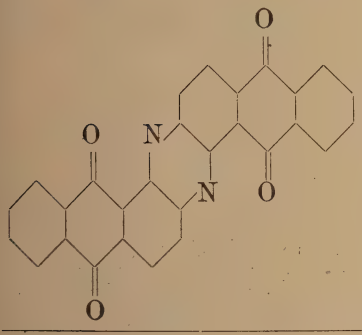
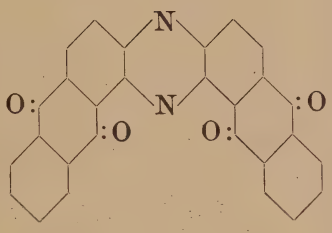
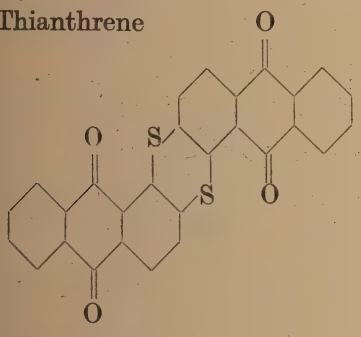
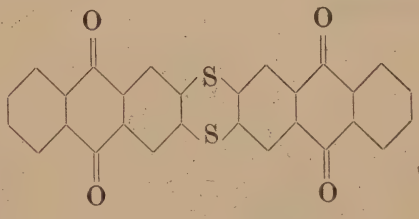
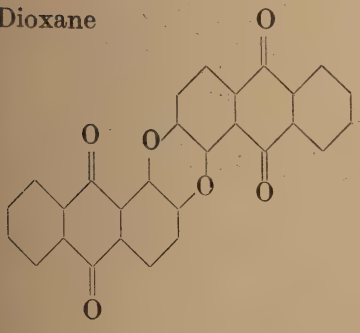
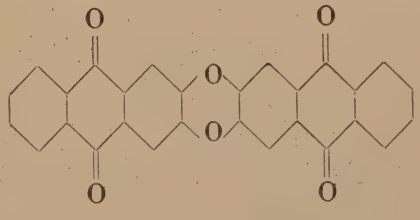
## Übersicht über die mit Fünfringen kondensierten Anthrachinone.

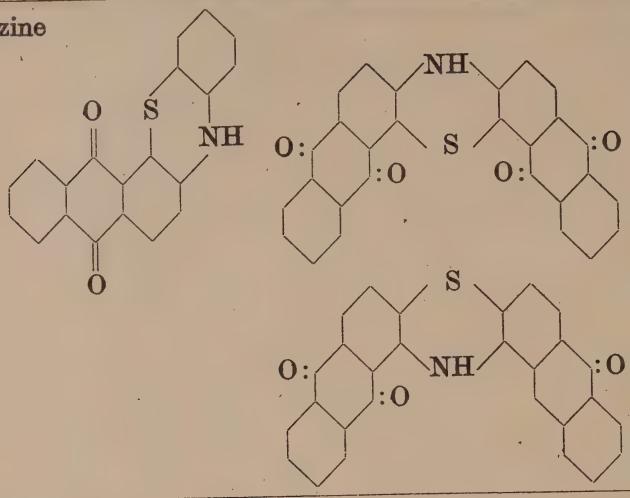
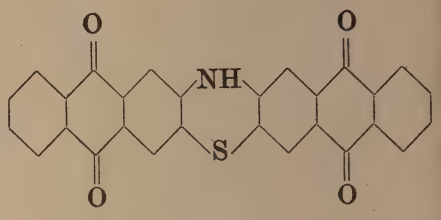
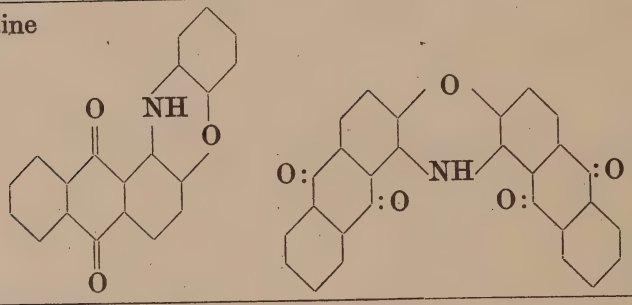
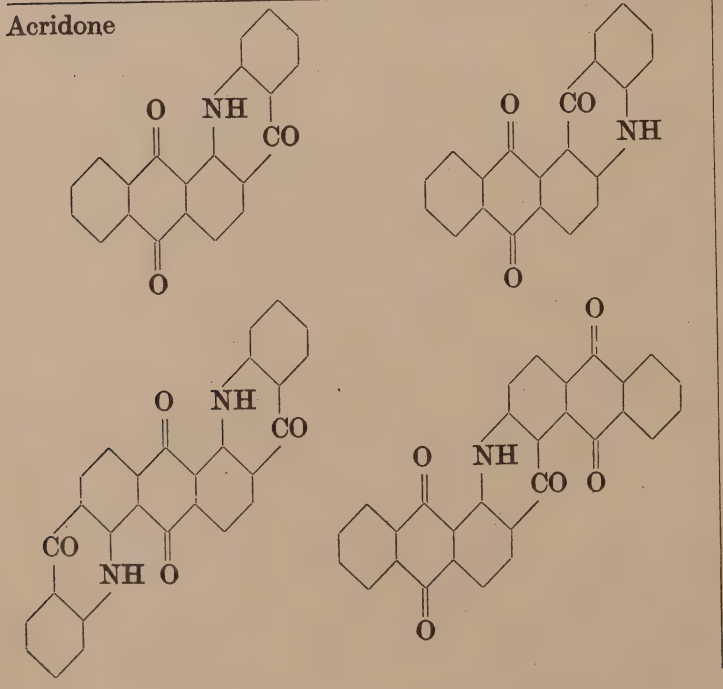
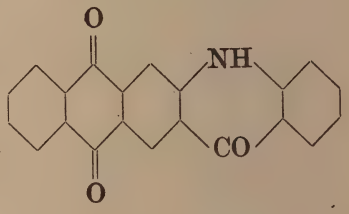
| Angulare Verbindungen | Lineare Verbindungen |
|---|---|
|  Phthaloyl-hydrinden |  Phthaloyl-hydrinden |
|  Oxazol |  Oxazol |
|  Oxazol | |
|  Isoxazol | |
|  Thiazol |  Thiazol |
|  Thiazol | |
|  Imidazol | |
|  Isodiazol | |

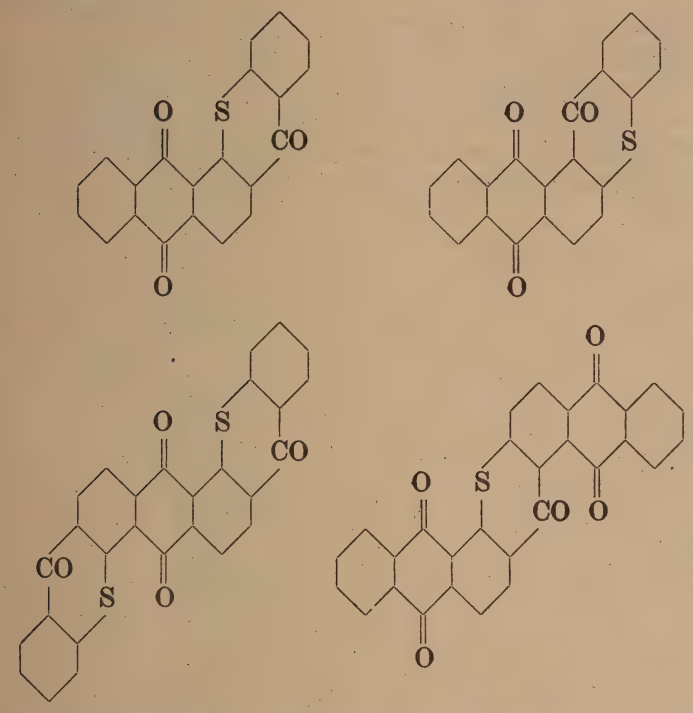
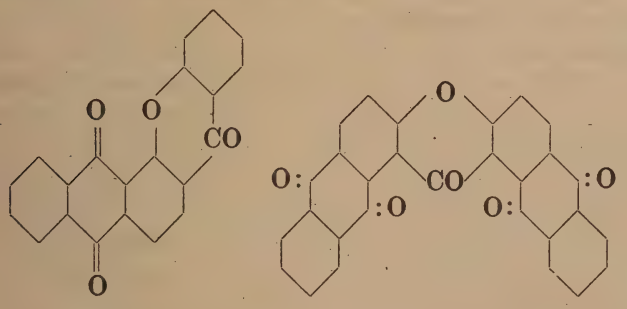
| Angulare Verbindungen | Lineare Verbindungen |
|---|---|
|  Phthaloyl-fluorenon |  Phthaloyl-fluorenon |
|  Furan |  Furan |
|  Pyrrol (Diphthaloyl-carbazol) |  Pyrrol (Diphthaloyl-carbazol) |
| |  Phthaloyl-indoxyl |
| |  Phthaloyl-thioindoxyl |

**Übersicht über die mit Sechsringen kondensierten Anthrachinone.**

| Angulare Verbindungen | Lineare Verbindungen |
|---|---|
| Chinoline  |  |
| Acridine  |  |

| Angulare Verbindungen | Lineare Verbindungen |
|---|---|
| Azine | |
|  |  |
|  | |
|   | |
| Thianthrene | |
|  |  |
| Dioxane | |
|  |  |

| Angulare Verbindungen | Lineare Verbindungen |
|---|---|
| Thiazine  |  |
| Oxazine  | |
| Acridone  |  |

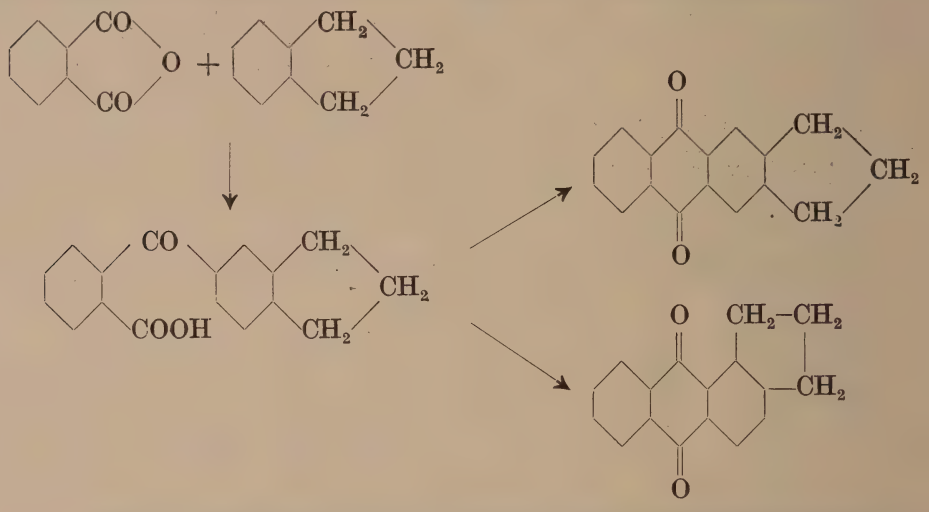
| Angulare Verbindungen | Lineare Verbindungen |
|---|---|
| Thioxanthone  | |
| Xanthone  | |

# I. Isocyclische Systeme.

## 1. Mit Fünfringen kondensierte Systeme.

### a) Indane (Cyclopenteno-anthrachinone).

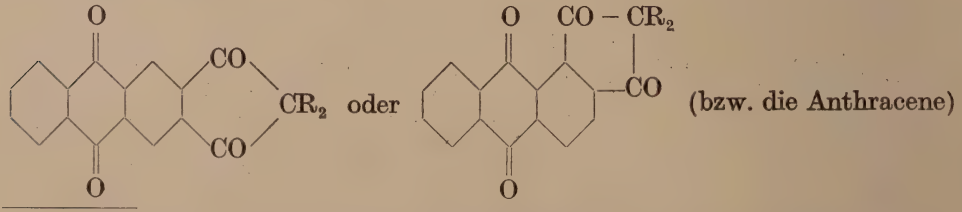
Die Phthaloyl-hydrindene sind durch Aufbau des Anthrachinonsystems, also mittels *Phthalsäuresynthese* aus Hydrinden gewonnen worden[1]). Unter üblichen Bedingungen (in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid scheint dabei nur eine Phthaloylsäure (Hydrindoyl-benzoesäure) zu entstehen. Diese erfordert zur Weiterkondensation anhydridhaltige Schwefelsäure und gibt dann ein Gemisch der beiden möglichen *Phthaloyl-hydrindene*:



Aus Analogiegründen ist wahrscheinlich, daß die höher schmelzende die lineare Verbindung ist. Nur diese gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak ohne weiteres *Hydrindanthracen*.

*Indandione* des Anthrachinons haben Freund und Fleischer[2]) über die Anthracene gewonnen. Anthracen läßt sich mit Dialkyl-malonylchloriden zu ganz einheitlichen Körpern kondensieren, die bei der Oxydation mit Chromsäure Chinone von nichtsauren Eigenschaften geben, woraus hervorgeht, daß kein Angriff des Anthracens in *ms*-Stellung erfolgt ist. Dieser Befund steht freilich in schlechter Übereinstimmung mit den Beobachtungen Liebermanns über die Kondensation von Anthracen mit Oxalylchlorid, welches stets nur in 1- und 9-Stellung angreift (weshalb bei der Oxydation der Kondensate immer Anthrachinon-$\alpha$-carbonsäuren entstehen mußten).

Die Konstitution der Indandione von Freund und Fleischer muß noch offen bleiben:

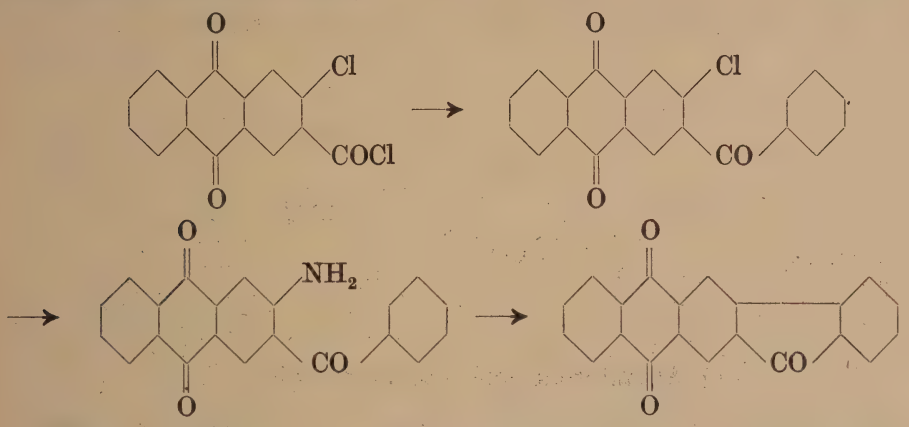



[1]) v. Braun, Kirschbaum und Schuhmann, B. **53**, 1155 (1920).
[2]) Freund und Fleischer, A. **373**, 302 (1910); **399**, 193 (1913).

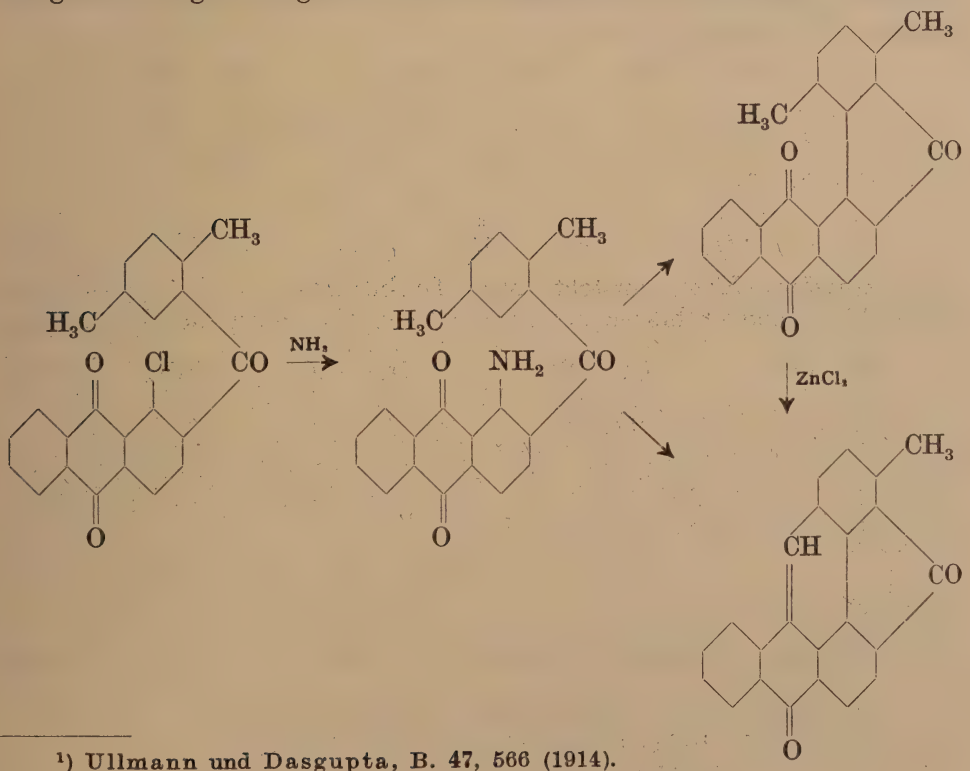
**b) Fluorenone** (Indono-anthrachinone).

Von den drei möglichen einfachen Phthaloyl-fluorenonen sind zwei, nämlich das lineare (*Anthrachinon-2,3-fluorenon*) und ein angulares (*Anthrachinon-2,1-fluorenon*) bekannt geworden.

Das erste haben Ullmann und Dasgupta[1]) aus 2-Amino-3-benzoyl-anthrachinon durch Diazotieren und Behandeln des Diazoniumsalzes mit Kupferpulver dargestellt (Ausgangsmaterial war also schließlich 2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure):



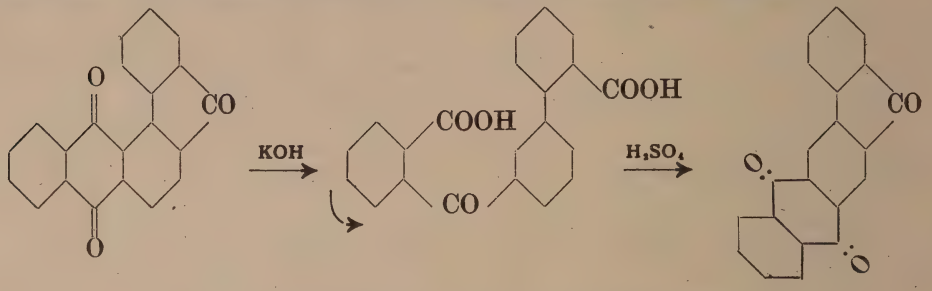

Das 2,1-Fluorenon gewannen Schaarschmidt und Herzenberg[2]) auf ganz analogem Wege aus 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure in recht




[1]) Ullmann und Dasgupta, B. 47, 566 (1914).
[2]) Schaarschmidt und Herzenberg, B. 51, 1230 (1918).

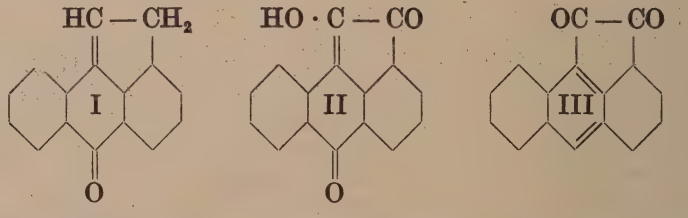
guter Ausbeute. Ein Homologes dieses angularen Fluorenons stellten sie[1]) aus der genannten Säure und *p*-Xylol dar, erhielten aber bei der Zersetzung des Diazoniumsalzes nicht ausschließlich das Fluorenon, sondern daneben, sogar in überwiegender Menge ein *Benzanthronderivat* (ganz abgesehen von noch anderen Produkten). Vgl. das Reaktionsbild auf voriger Seite.

Interessant ist eine von Schaarschmidt und Herzenberg[2]) beobachtete Umwandlung des angularen Fluorenons in das lineare Fluorenon: das bei der Kalischmelze des ersteren entstehende rote Spaltprodukt gab nämlich bei erneuter Kondensation mittels Schwefelsäure das lineare Derivat. Die Umwandlung dürfte folgende Phasen durchlaufen:

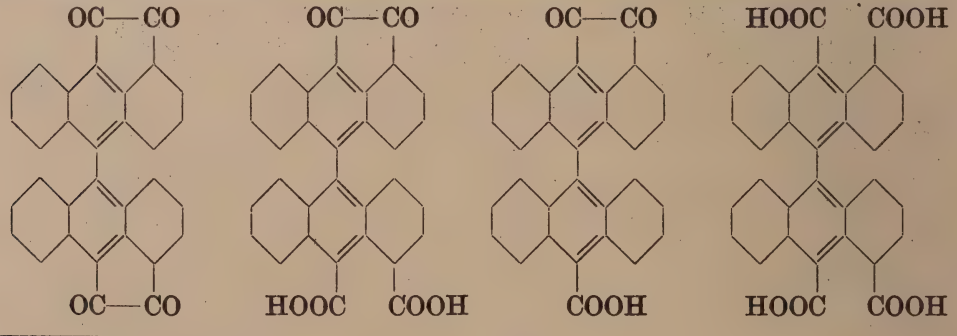



### c) Aceanthrone und Aceanthrenchinone.

Vom *Aceanthron* (I) im eigentlichen Sinne sich ableitende Verbindungen sind kaum bekannt, streng genommen nur ein Oxy-aceanthren-dion (II). Es mögen aber hier auch die dieser Verbindung nahestehenden Aceanthrenchinone (III) behandelt werden.




*Aceanthren-chinon* entsteht nach Liebermann und Zsuffa[3]) aus Oxalylchlorid und Anthracen in Gegenwart von Aluminiumchlorid; in gleicher

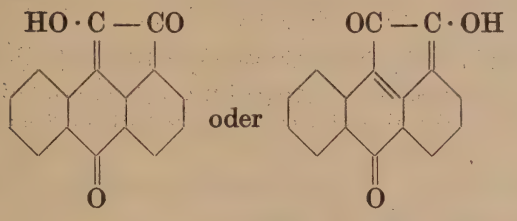



[1]) Schaarschmidt und Herzenberg, B. 53, 1807 (1920).
[2]) Schaarschmidt und Herzenberg, B. 51, 1230 (1918).
[3]) Liebermann und Zsuffa, B. 44, 202 (1911).

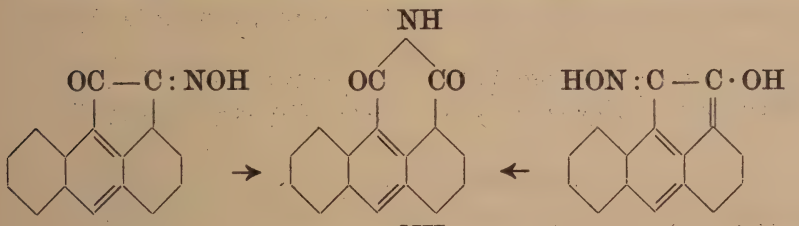
Weise können auch Anthracenderivate kondensiert werden[1]). Auch auf Dianthranyl[2]) wurde die Reaktion ausgedehnt, wo die Zahl der zu erwartenden Verbindungen natürlich größer ist, wie aus der auf voriger Seite unten gegebenen Auswahl zu ersehen.

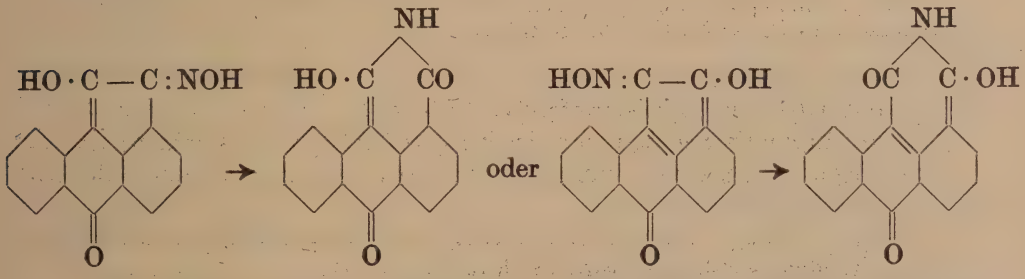
Nach Kardos[3]) soll auch Malonylchlorid das Anthracen in 1- und 9-Stellung angreifen, während Dialkyl-malonylchlorid nach den Versuchen von Freund und Fleischer[4]) Seitenkernderivate gibt.

Beim Kochen mit verdünntem wäßrigem Alkali liefert Aceanthrenchinon neben Anthracen-1,9-dicarbonsäure-anhydrid, Anthrachinon-1-carbonsäure und Anthracen-1,9-aldehyd-säure das hier besonders interessierende *Oxy-aceanthren-dion*[5]):




Die Monoxime dieses Körpers sowie des Aceanthren-chinons gehen, wenn man mit ihnen die Beckmannsche Umlagerung durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff in Eisessig + Acetanhydrid durchführt, unter Ringerweiterung in heterocyclische Sechsringe über[6]):

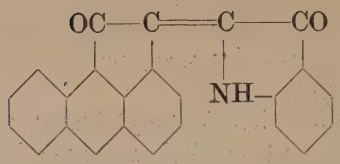



Mit Aceanthren-chinon lassen sich als Keton und speziell als *o*-Diketon die verschiedensten Umsetzungen vornehmen[7]). Phosphorpentachlorid erzeugt leicht ein *Dichlorid*, o-Diamine geben sehr leicht *Azine*, Phenyl-magnesiumbromid gibt *Diphenyl-dioxy-aceanthren*. Mit Indoxyl wurde ein *Aceanthren-indigo*, ähnlich auch ein Thioindigo erhalten:

---

[1]) Liebermann und Zsuffa, B. 44, 852 (1911). — Liebermann und Butescu, B. 45, 1213 (1912). [2]) Liebermann, Kardos und Mühle, B. 48, 1648 (1915).
[3]) Kardos, B. 46, 2090 (1913); D.R.P. 275248 (1913); Frdl. 12, 488.
[4]) Freund und Fleischer, A. 373, 302 (1910); 399, 193 (1913).
[5]) Liebermann und Kardos, B. 47, 1203 (1914).
[6]) Kardos, B. 46, 2086 (1913). — Liebermann und Kardos, B. 47, 1203 (1914).
[7]) Liebermann und Zsuffa, B. 44, 852 (1911).



(oder ein Isomeres)

Der Kohlenwasserstoff Aceanthren ist durch Zinkstaubdestillation nicht ohne weiteres erhältlich[1]).

*Eigenschaften.* Aceanthren-chinon ist orange gefärbt, Oxy-aceanthrendion bordeauxrot, Bis-aceanthren-chinon sogar hochrot; sie alle sind aber keine Küpenfarbstoffe. Das Monoxim des Aceanthren-chinons ist ein gelber Säurefarbstoff[2]).

Bei der Oxydation mit Chromsäure werden alle diese Verbindungen zu Anthrachinon-1-carbonsäure aufgespalten. (Auch die Verbindung aus Malonylchlorid und Anthracen soll diese Säure liefern, was auf ein 1,9-Derivat hinweist.)

Aceanthren-chinon gibt eine Bisulfitverbindung. Seine sonstigen Umsetzungen sind schon erwähnt worden.

## 2. Mit Sechsringen kondensierte Systeme.

### a) Benzanthrone.

Die Benzanthrone haben als Ausgangssubstanzen für wertvolle und leicht zugängliche Farbstoffe große Bedeutung erlangt. Diese Farbstoffe sind aber meist sehr komplizierter und hochmolekularer Natur; die einfachen Benzanthrone besitzen neben ihnen nur wissenschaftliches Interesse.

#### Darstellung.

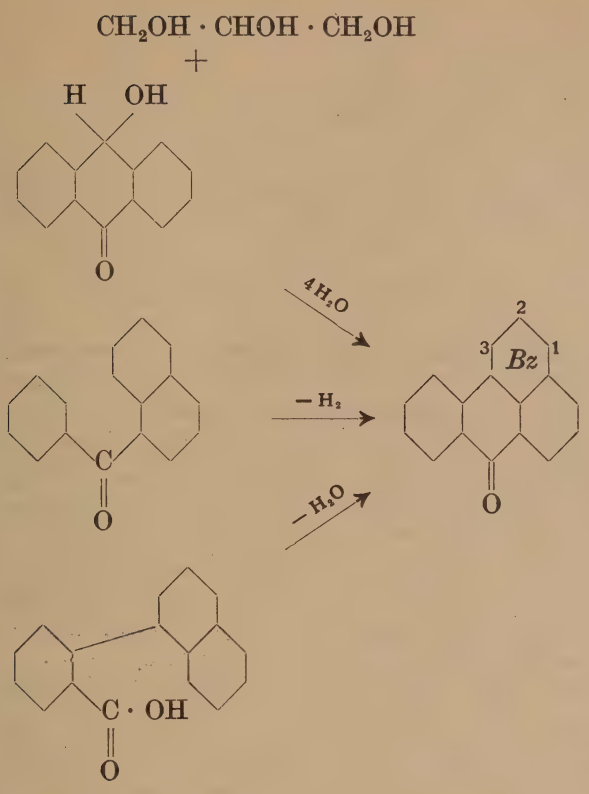
Man kennt jetzt bereits drei Benzanthronsynthesen prinzipiell verschiedener Art; es sind dies die Synthese

1. aus Anthrachinonen und ihren Reduktionsprodukten durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure (Bally),
2. aus aromatischen Ketonen der Naphthalinreihe mit wenigstens einer freien *peri*-Stellung zum Ketoncarbonyl durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid (Scholl),
3. aus 1-Phenyl-naphthalin-2′-carbonsäure und Derivaten durch Erhitzen mit Schwefelsäure (Schaarschmidt).

Stellen wir diese drei Synthesen einander gegenüber (siehe nebenstehend), so erkennen wir, daß es sich im ersten Fall um den Aufbau des „Pfröpflings“ handelt, im zweiten und dritten Fall um den Aufbau des Anthronsystems, wobei im dritten Fall die Carbonylgruppe die Brücke schlägt, im zweiten Fall aber das auch dem Pfröpfling angehörige *ms*-Kohlenstoffatom den Ringschluß vermittelt. Es sind also alle prinzipiellen Möglichkeiten der einfachen Benzanthronsynthese damit schon erschöpft, es sei denn, daß man etwa noch einen Seitenkern des Anthronsystems aufbauen wollte (etwa von 1-Propyl-phenanthren ausgehend).

---

[1]) Liebermann und Zsuffa, B. **44**, 852 (1911).
[2]) Kardos, B. **46**, 2086 (1913); D.R.P. 280839 (1913); Frdl. **12**, 486.




1. Die erste Methode ist die älteste; sie führte seinerzeit (1904) zur Entdeckung des Benzanthrons, als versucht wurde, aus 2-Amino-anthrachinon, Glycerin und Schwefelsäure nach bekannter Methode das Anthrachinon-chinolin darzustellen, aber in der Hauptsache Benzanthron-chinolin erhalten wurde[1]). Da auch Anthrachinon-chinolin nachträglich mit Glycerin und Schwefelsäure *peri*-Kondensation erfährt, wurde die Methode bald auf Anthrachinon selbst ausgedehnt und so die Stammverbindung aufgefunden[2]). Später wurden auch viele einfache Anthrachinonderivate wie Homologe, Benzologe, Halogen-, Oxy-Derivate usw. nach dieser Methode in Benzanthrone verwandelt.

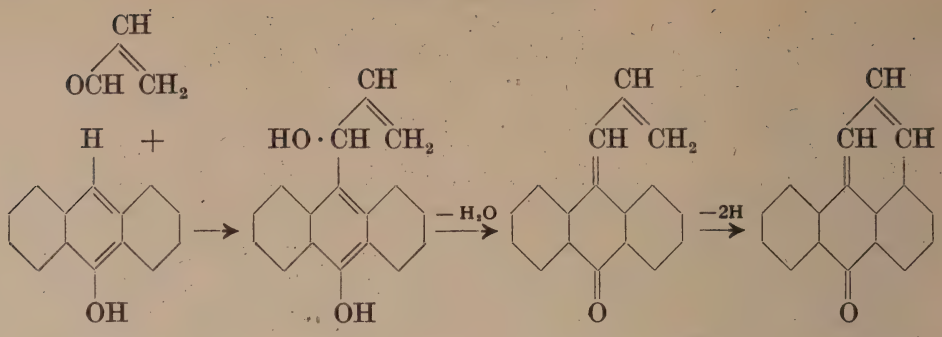
Was den *Mechanismus der Synthese* betrifft, so ist zunächst zu beachten, daß zwar sowohl Anthrachinon wie alle seine Reduktionsstufen bis selbst zum Anthracen herab Benzanthron liefern können, daß die Reaktion aber bei weitem am besten mit Oxanthron und Anthron geht. Es handelt sich nach Bally und Scholl[3]) bei der Reaktion deshalb um eine Reaktion des Glycerins in Form von Acrolein, des Anthrons in Form von Anthranol, indem Acrolein und Anthranol eine aldolartige Kondensation erleiden, worauf unter Verlust von Wasser und Wasserstoff der Ringschluß erfolgt:

---

[1]) Bad., D.R.P. 171939 (1904); Frdl. 8, 369. — Bally, B. 38, 194 (1905).

[2]) Bad., D.R.P. 176018 (1904); Frdl. 8, 372; 176019 (1904); Frdl. 8, 374. — Bally, B. 38, 194 (1905).

[3]) Bally und Scholl, B. 44, 1656 (1911).




Geht man vom Anthrachinon aus, so ist anzunehmen, daß ein Teil davon durch Nebenreaktionen (bei der Chinolinsynthese aus 2-Amino-anthrachinon durch den bei der Kondensation freiwerdenden Wasserstoff) reduziert wird, und daß in dem Maße, wie die Reaktion fortschreitet, der bei dem Benzanthron-Ringschluß entbundene Wasserstoff weitere Mengen Anthrachinon reduziert. Während also Anthron einerseits zu wenig Sauerstoff besitzt, um sämtlichen freiwerdenden Wasserstoff zu binden, besitzt Anthrachinon zu viel Sauerstoff für diesen Zweck. Die Mitte zwischen beiden hält Oxanthron, bei dem die Rechnung gerade aufgeht. In den Fällen, wo mit Anthrachinonen gearbeitet wird, hat sich ein Zusatz von *Anilinsulfat als Reduktionsmittel* als sehr zweckmäßig erwiesen.

Daß selbst Anthracen Benzanthron liefert, kann zum Teil durch eine direkte Kondensation und nachherige Oxydation des sehr oxydablen Dihydro-benzanthrens durch die Schwefelsäure erklärt werden, zum Teil aber wohl auch durch eine von der Schwefelsäure bewirkte primäre Oxydation des Anthracens zu Anthranol.

Das Glycerin läßt sich bei der Reaktion auch durch seine Äther, Ester und Anhydride ersetzen[1]), vor allem auch durch Acrolein, welches mittels Chlorwasserstoff in Eisessig kondensiert werden kann[2]).

2. Die zu zweit angeführte Methode der Benzanthronsynthese ist die schöne Methode von Scholl[3]) zur Verknüpfung aromatischer Kerne durch Wasserstoffabspaltung unter dem katalytischen Einfluß von Aluminiumchlorid. Dieser Methode sind sehr wertvolle Ergebnisse auf dem Gebiete der hochmolekularen Benzanthrone zu verdanken; sie kann auch gut zur Darstellung größerer Mengen von Benzanthron selbst dienen, ist aber für diesen Zweck doch der Glycerinmethode unterlegen. Es handelt sich bei dem Prozeß um eine durch Aluminiumchlorid bewirkte Katalyse der bei pyrogenen Reaktionen stattfindenden Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffes. Durch die Herabdrückung der Reaktionstemperatur aus dem Gebiet pyrogener Temperaturen auf solche um 100—150° wird aber der entscheidende Vorteil gewonnen, auch solche Stoffe der Reaktion zugänglich zu machen, die pyrogene Temperaturen ohne tiefgreifende Zersetzung nicht aushalten.

---

[1]) Bad., D.R.P. 204354 (1905); Frdl. 9, 818. — Vgl. Jacob Meyer, D.R.P. 247187 (1911); Frdl. 11, 694.

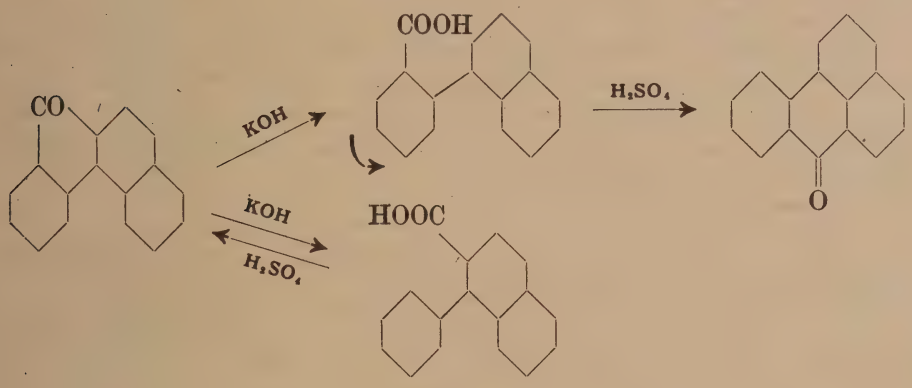
[2]) Cross und Perkin, Soc. 1927, 1297.

[3]) Scholl und Seer, A. 394, 111 (1912); M. 33, 1 (1912). — Scholl, D.R.P. 239671 (1910); Frdl. 10, 682.

Der freiwerdende Wasserstoff läßt sich nur zum kleinen Teil als solcher erhalten, bei einem speziellen Versuch nur 6% der zu erwartenden Menge. Der Rest wird also höchstwahrscheinlich zur Bildung von Dihydro-benzanthron oder weiterer Reduktionsprodukte verbraucht, die sämtlich luftempfindlich sind und leicht wieder Benzanthron liefern. Wasserfreies *Eisenchlorid*, das wegen seiner kondensierenden, dazu aber noch oxydierenden Wirkung gute Erfolge erwarten ließ, erwies sich als dem *Aluminiumchlorid* unterlegen. Man vergleiche auch die *ohne Katalysatoren* verlaufende Synthese von Dihydro-benzanthren (S. 572).

Zur Synthese von Benzanthron-Derivaten angewandt, bietet die Schollsche Methode den Vorteil, meist zu Körpern bekannter Konstitution zu führen, während die Glycerinmethode seltener einheitliche oder definierte Produkte liefert.

**3.** Die dritte Benzanthronsynthese führte Schaarschmidt[1]) aus. Er unterwarf 3,4-Benzo-fluorenon (Allochrysoketon) der Kalischmelze und erhielt dabei zwei Carbonsäuren, von denen die eine beim Erhitzen mit Schwefelsäure das Fluorenon zurückgab, die andere jedoch Benzanthron lieferte:




## Derivate.

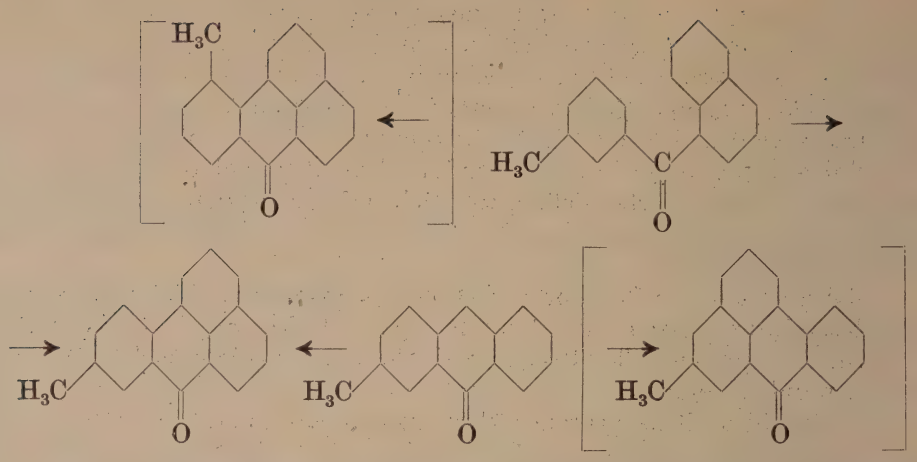
**Homologe und Benzologe.** Diese Verbindungen sind nach Methode 1 und 2 gut zugänglich. Scholl und Seer[2]) haben fast alle heteronukleären *Methyl-benzanthrone* dargestellt, nämlich 5-, 6- und 7-Methyl-1,9-benzanthron; es fehlt also nur noch das 8-Derivat. Das 5-Derivat erhielten sie aus *o*-Tolyl-α-naphthyl-keton, das 7-Derivat aus *p*-Tolyl-α-naphthyl-keton. *m*-Tolyl-α-naphthyl-keton konnte an sich zwei Benzanthrone, nämlich 6- und 8-Methyl-1,9-benzanthron liefern; es entsteht jedoch nur eine Verbindung, und diese ist identisch mit einem aus 2-Methyl-anthron-(9) und Glycerin gewonnenen Methyl-benzanthron[3]), welches seinerseits nur 3- oder 6-Methyl-1,9-benzanthron sein konnte. Die Lockerung des Wasserstoffes in *p*-Stellung bei den Schollschen Ketonen hat also die Lockerung in *o*-Stellung bei weitem überwogen:

---

[1]) Schaarschmidt, B. 50, 294 (1917). — Schaarschmidt und Georgeacopol, B. 50, 1082 (1917).

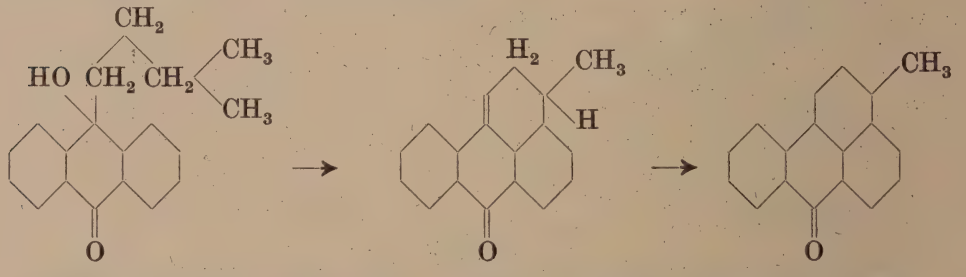
[2]) Scholl und Seer, A. 394, 111 (1912); M. 33, 1 (1912).

[3]) Ciba, Fr. P. 407593.



Bei der Darstellung der homologen Benzanthrone nach der Glycerinmethode[1]) hat man im allgemeinen zunächst mit dem Entstehen von Gemischen zu rechnen. Dementsprechend sind solche Verbindungen, wie z. B. 2-Methyl-benzanthron nur schwer einheitlich zu bekommen.

Ein Benzanthron-Homologes liegt sicherlich auch in der Verbindung vor, die Liebermann[2]) durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Amyl-oxanthron erhielt. Die Kondensation scheint unter Aboxydation einer Methylgruppe zu verlaufen; die Verbindung wäre dann *Bz*-1-Methyl-benzanthron oder ein Dihydrid davon:



Von *Benzologen* hat man zunächst ein Benzo-benzanthron („Benznaphthanthron") unbekannter Struktur aus 1,2-Benzanthrachinon und Glycerin gewonnen[3]). 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthron stellten Scholl und Seer[4]) nach ihrer Methode aus 2-Anthrachinonyl-1-naphthyl-keton dar:

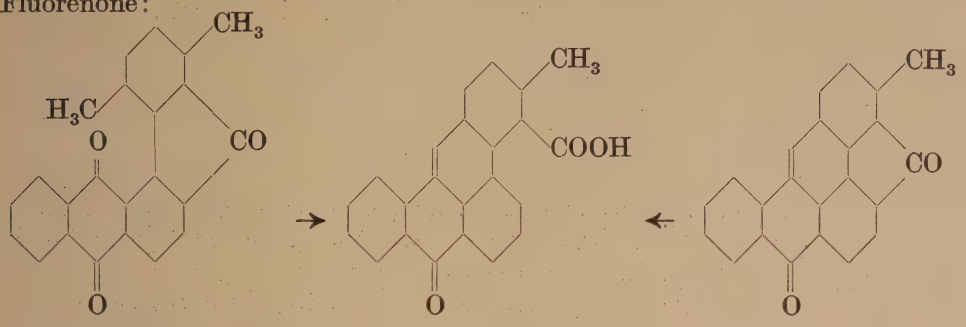
Ist der neue Benzolkern wiederum dem Benzolkern des Benzanthrons aufgepfropft, so hat man ein wahres „*Naphthanthron*". Ein Derivat eines

[1]) Bad., D.R.P. 200335 (1905); Frdl. 9, 817.

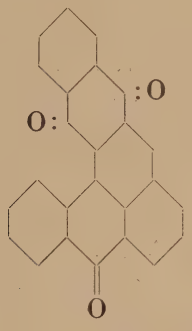
[2]) Liebermann, A. 212, 96, 120 (1882). — Liebermann und Roka, B. 41 1423 (1908). [3]) Bad., D.R.P. 181176 (1904); Frdl. 8, 376.

[4]) Scholl und Seer, A. 394, 111 (1912); M. 33, 1 (1912).

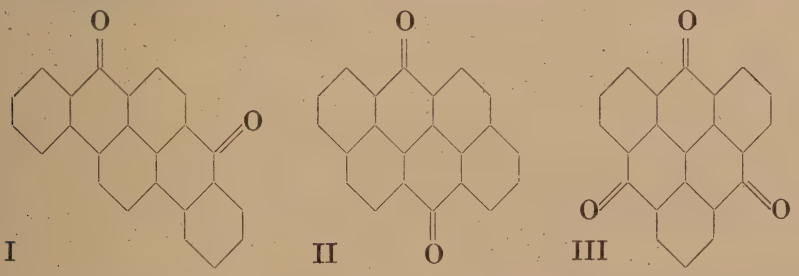
solchen, nämlich eine Methyl-naphthanthron-carbonsäure erhielten Scharschmidt und Herzenberg[1]) bei der Kalischmelze der beiden folgenden Fluorenone:




Auch bei den Kondensationsprodukten aus Benzanthronen und Phthalanhydriden scheint der Phthaloylrest dem Benzolkern aufgepfropft zu sein[2]):




Die komplizierten Gebilde, die Scholl und Seer weiterhin nach ihrer Methode aufgebaut haben, können ebenfalls als Benzologe des Benzanthrons aufgefaßt werden. Sie sind jedoch in einem besonderen Kapitel behandelt. Als noch relativ einfache Benzanthronderivate dieser Art seien hier nur das 4,5,8,9-Dibenzo-pyrenchinon-(3,10) (I), das Anthanthron (II) und das Trimethylen-triphenylmethan-triketon (III) erwähnt:




Die beiden letzten wurden nicht nach Scholls Methode, sondern aus Carbonsäuren gewonnen (Methode 3). Auf weitere von Scholl[3]) dargestellte, interessante Ringsysteme, die sich von einem Naphthanthron ableiten, konnte leider nicht mehr eingegangen werden.

**Halogenderivate** sind synthetisch nach den Methoden 1 und 2, sonst auch

---

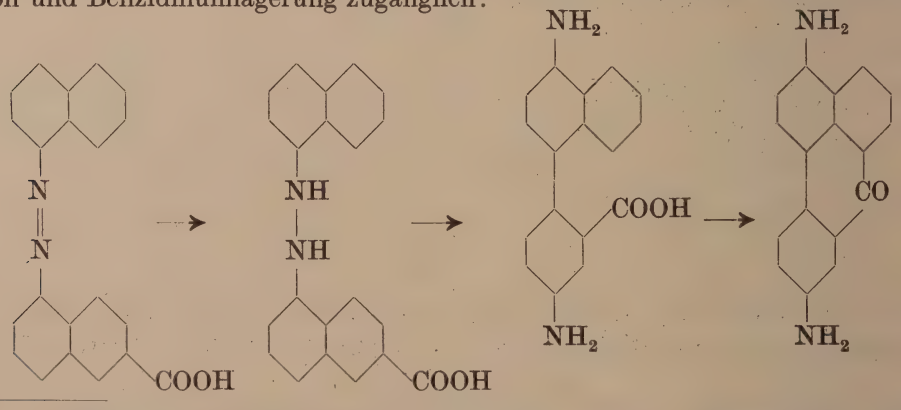
[1]) Schaarschmidt und Herzenberg, B. **53**, 1807 (1920).
[2]) I. G., D.R.P. 430558 (1924).
[3]) Vgl. Scholl, Ann. acad. scient. Fennicae, Serie A, Tom 29, No. 13 (1927).

durch Halogenierung gewonnen worden. Synthese und Halogenierung liefern verschieden geartete Derivate; erstere solche mit halogenierten Anthronkernen, letztere solche mit halogeniertem Pfröpfling. Zur *Synthese* nach Bally sind z. B. 1- und 2-Chlor und 2,3-Dibrom-anthrachinon benutzt worden[1]); Scholl und Seer[2]) sind von den drei Monochlorphenyl-naphthyl-ketonen ausgegangen. Es zeigte sich aber, daß das *o*-Derivat überhaupt nicht in ein Benzanthron überzuführen war, und die beiden andern nur mit schlechter Ausbeute. Die *m*-Verbindung reagierte wiederum nur mit dem *p*-Kohlenstoffatom, denn es wurde ein einheitliches Benzanthron erhalten, das beim oxydativen Abbau eine in 2-Chlor-anthrachinon überführbare Chlor-anthrachinon-carbonsäure gab.

Praktisch wichtiger als die Synthese ist allerdings die *Halogenierung*, weil sie außerordentlich glatt verläuft, und weil die *Bz*-Halogenderivate viel reaktiver als die Anthrachinon-halogenderivate sind. Ein Hinweis auf den Eintritt des Halogens in den Pfröpfling ist schon in der Leichtigkeit der Halogenierung gegeben, bewiesen kann er durch den oxydativen Abbau werden, bei dem halogenfreie Anthrachinon-1-carbonsäure entsteht. Mit Brom in Eisessig wird bei 100° ein Monobromderivat erhalten, mit Chlor in Eisessig bei 60—70° zwei isomere Dichlorderivate. Auch mit Kaliumchlorat in saurer Lösung, also naszentem Chlor und mit Sulfurylchlorid in Nitrobenzol kann gearbeitet werden[3]).

Bei der Nitrierung der *Bz*-1-Halogen-benzanthrone tritt die Nitrogruppe in den Anthronkern, wie der Abbau zu Nitro-anthrachinon-1-carbonsäuren erweist[4]).

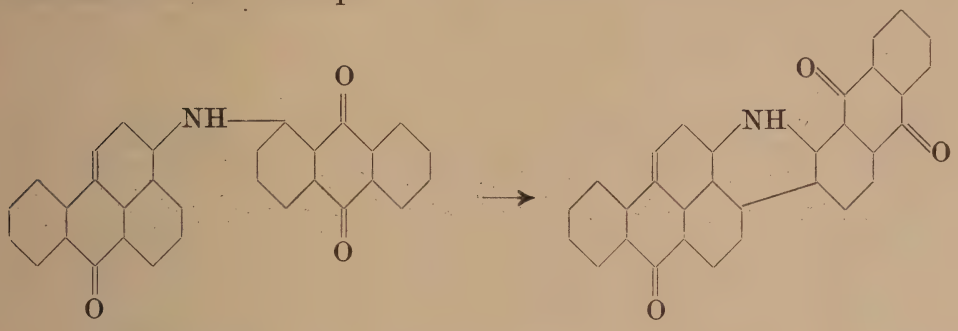
**Aminoderivate** werden durch Austausch von Hydroxyl- gegen die Aminogruppe[5]) oder von Halogen gegen Arylamin-Reste[6]), z. B. Anthrachinonylamin-Reste, in bekannter Weise erhalten. Das Halogen kann am Anthrachinonkern oder am Benzolkern haften. Amino-benzanthrone lassen sich auch ganz gut aus den Derivaten der 1-Phenyl-naphthalin-2′-carbonsäure durch Ringschluß in üblicher Weise (vgl. oben Methode 3) gewinnen[7]). Die erforderlichen Amino-carbonsäuren sind aus Azoverbindungen durch Reduktion und Benzidinumlagerung zugänglich:




[1]) Bad., D.R.P. 205294 (1905); Frdl. 9, 820. — I. G., D.R.P. 436533 (1925).
[2]) Scholl und Seer, B. 55, 109 (1922).
[3]) Bad., D.R.P. 193959 (1906); Frdl. 9, 821. — I. G., D.R.P. 451959 (1925).
[4]) I. G., D.R.P. 445845 (1925). [5]) A. G. Perkin u. Spencer, Soc. 121, 474 (1922).
[6]) Bayer, D.R.P. 200014 (1907); Frdl. 9, 760. — Bad., D.R.P. 212471 (1908); Frdl. 9, 834. [7]) Cassella, D.R.P. 426347 (1923).

*Amino-benzanthron-sulfosäuren* scheinen beim Erhitzen von Nitro-benzanthronen mit Bisulfitlösungen zu entstehen[1]).

*Bz*-1-(α-Anthrachinonyl-amino)-benzanthron gibt bei der Kalischmelze einen grünen Küpenfarbstoff[2]). Sehr wahrscheinlich werden dabei die zwei β-Kohlenstoffatome verknüpft:

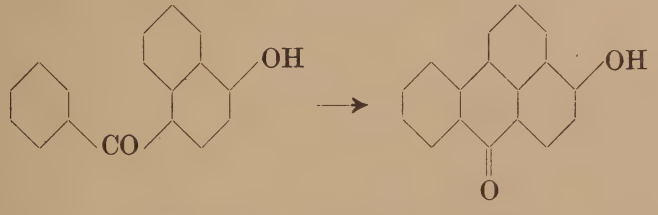



Beim Behandeln mit Metallsalzen oder -oxyden geben die Amino-benzanthrone braune bis braunrote Küpenfarbstoffe, höchstwahrscheinlich vom Typus der N-Dihydro-azine (oder Indanthrene[3])).

Das aus *Bz*-1-Acetamino-benzanthron durch Nitrieren und Verseifen erhältliche *Bz*-2-Nitro-*Bz*-1-amino-benzanthron gibt ein *Diazoniumsalz*, welches leicht salpetrige Säure abspaltet und dabei in ein Oxy-diazo-anhydrid (Chinon-diazid) übergeht[4]).

**Oxyderivate** sind bisher vornehmlich durch *Glycerinsynthese* dargestellt worden, aber auch nach der Schollschen Methode zugänglich. Perkin und Spencer[5]) haben 2-Oxy-1,9-benzanthron auch durch *Kalischmelze* unter Zusatz von Kaliumchlorat bei 240° erhalten.

Mit Glycerin wurden u. a. die 1- und 2-Oxy-anthrone, die Desoxy-alizarine, Desoxy-anthragallol, Desoxy-flavopurpurin und Desoxy-anthrapurpurin in Oxy-benzanthrone übergeführt[6]); der Nachteil dieser Methode, oftmals Produkte von nicht gleich erkennbarer Konstitution zu liefern, macht sich auch hier fühlbar. Demgegenüber kann ein Oxy-benzanthron von Scholl und Seer[7]) nach seiner Entstehung nur das 2-Derivat sein:




Ebenso das Oxy-benzanthron aus 6-Oxy-naphthalin-1-carbonsäure nur *Bz*-2-Oxy-benzanthron[8]):

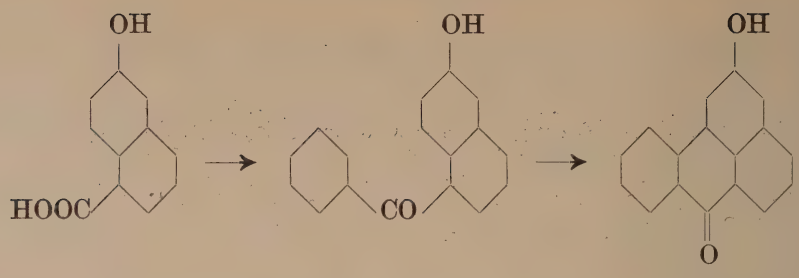
---

[1]) I. G., D.R.P. 445844 (1925). [2]) Bad., D.R.P. 212471 (1908); Frdl. 9, 834. [3]) Bad., D.R.P. 198507 (1907); Frdl. 9, 831; 204905 (1907); Frdl. 9, 832; 210565 (1908); Frdl. 9, 833. [4]) I. G., D.R.P. 436525 (1923).

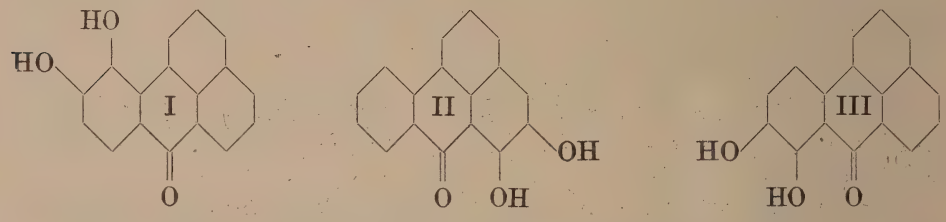
[5]) A. G. Perkin und Spencer, Soc. 121, 474 (1922).

[6]) Bad., D.R.P. 187495 (1904); Frdl. 9, 816. — Cross und Perkin, Soc. 1927, 1297. [7]) Scholl und Seer, A. 394, 111 (1912); M. 33, 1 (1912).

[8]) Höchst, D.R.P. 413738 (1923).



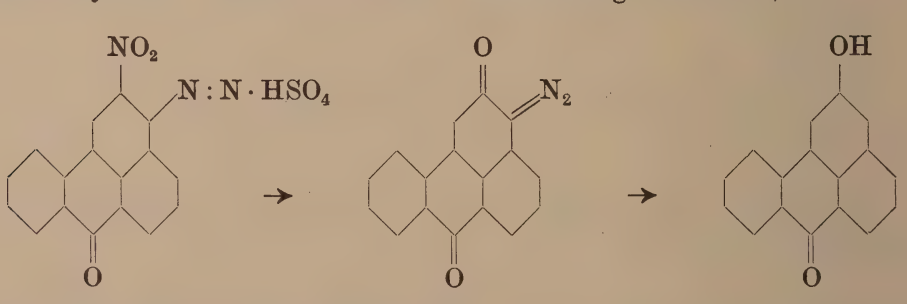

Für ein aus Desoxy-alizarin erhältliches Dioxy-benzanthron („*Benzalizarin*") nimmt Perkin[1]) auf Grund der leichten Ätherifizierbarkeit beider Hydroxylgruppen und angesichts der bekannten Hemmung der Verätherung α-ständiger Hydroxyle durch das Anthrachincarbonyl die Konstitution I an; für ein Isomeres[2]) („*Isobenzaliazin*"), das mit Methyljodid und Kalilauge nur einen Monomethyläther liefert, ergibt sich danach als wahrscheinlich die Formel II; wiewohl für dieses an sich auch eine Formel III möglich ist:



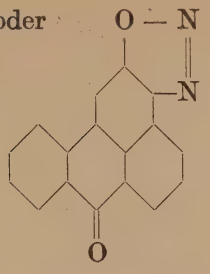

In ähnlicher Weise wurde die Konstitution dreier Trioxy-benzanthrone („Benzanthrapurpurin", „Benzflavopurpurin" und „Isobenzanthragallol") festgelegt[3]).

Beim Behandeln der Einwirkungsprodukte von unterchloriger Säure auf Benzanthron mit Kalilauge entstehen zwei chlorhaltige Oxykörper, die, wie aus dem Abbau zu Anthrachinon-1-carbonsäure hervorgeht, nur im Benzolring substituiert sind, aber mit keinem derartigen Oxy- oder Chlor-oxy-benzanthron identisch sind[4]).

*Bz*-2-Oxy-benzanthron ist durch Reduktion des oben erwähnten „Oxydiazo-anhydrides" bereits mit kalter Stannitlösung erhältlich[5]):



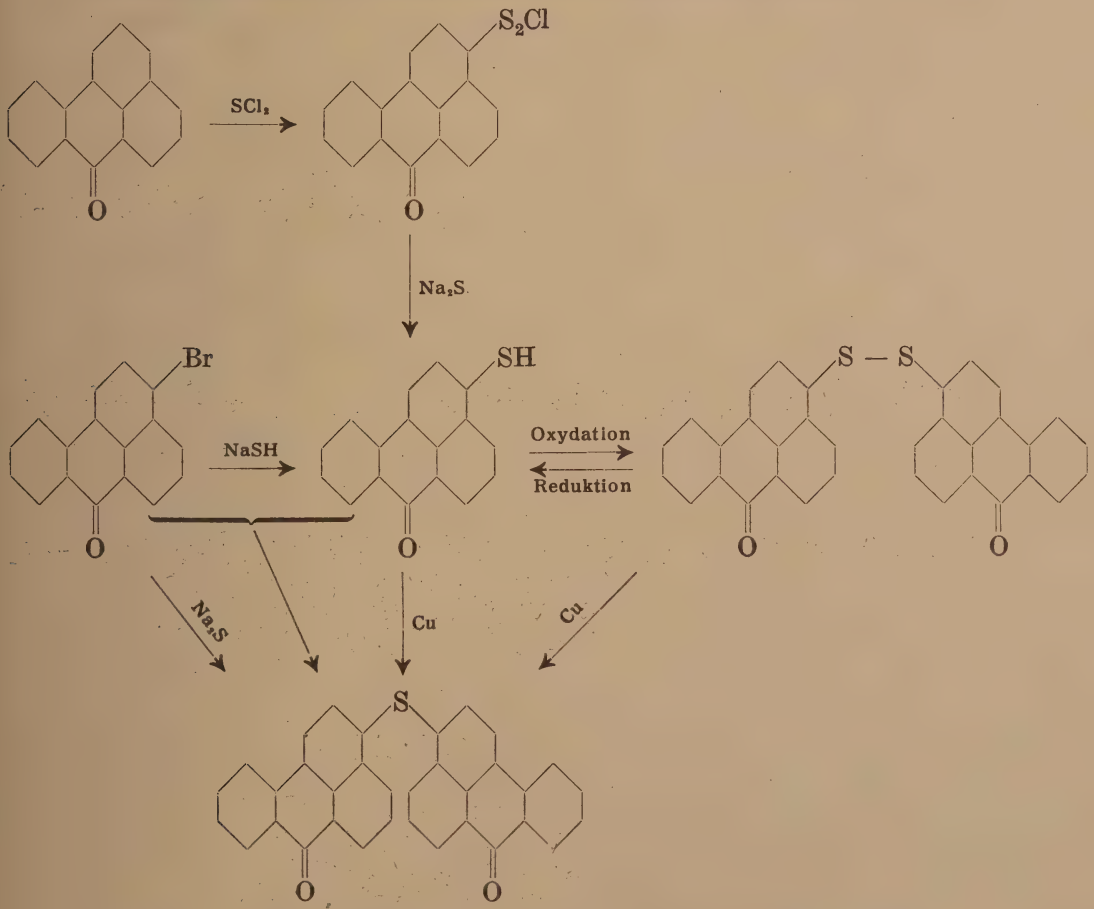

[1]) A. G. Perkin, Soc. **117**, 696 (1920).
[2]) Miller und A. G. Perkin, Soc. **121**, 2684 (1922).
[3]) Cross und Perkin, Soc. **1927**, 1297.
[4]) I. G., D.R.P. 436887 (1924).
[5]) I. G., D.R.P. 445729 (1923).

oder  für das Chinondiazid

aber auch direkt durch sofortiges Verkochen des Diazoniumsalzes mit Alkohol[1]).

Über die Oxydation (Hydroxylierung?) des Benzanthrons mit sauren Oxydationsmitteln, wie z. B. Chromsäure, vgl. die Literatur[2]).

**Schwefelderivate.** Das *Bz-1-Mercaptan* des Benzanthrons entsteht aus *Bz*-1-Halogen-benzanthronen durch Umsatz mit Natriumhydrosulfid, ferner auch durch *direkte Einführung* eines schwefelhaltigen Restes in Benzanthron mittels Schwefelchlorür (bei 90—140° unter Zusatz von etwas Jod) und Reduktion des Zwischenproduktes mit Natriumsulfid[3]). Das Mercaptan ist in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat leicht zu veräthern; mit *p*-Nitro-chlor-




[1]) I. G., D.R.P. 446548 (1925). [2]) I. G., D.R.P. 431774 (1922).
[3]) Höchst, D.R.P. 410011 (1923). — I. G., D.R.P. 441748 (1924); 443022 (1924).

benzol liefert es den *p*-Nitrophenyläther, mit Chlor-essigsäure die Thioglykolsäure, bei der Oxydation bereits mit Luft das *Disulfid*.

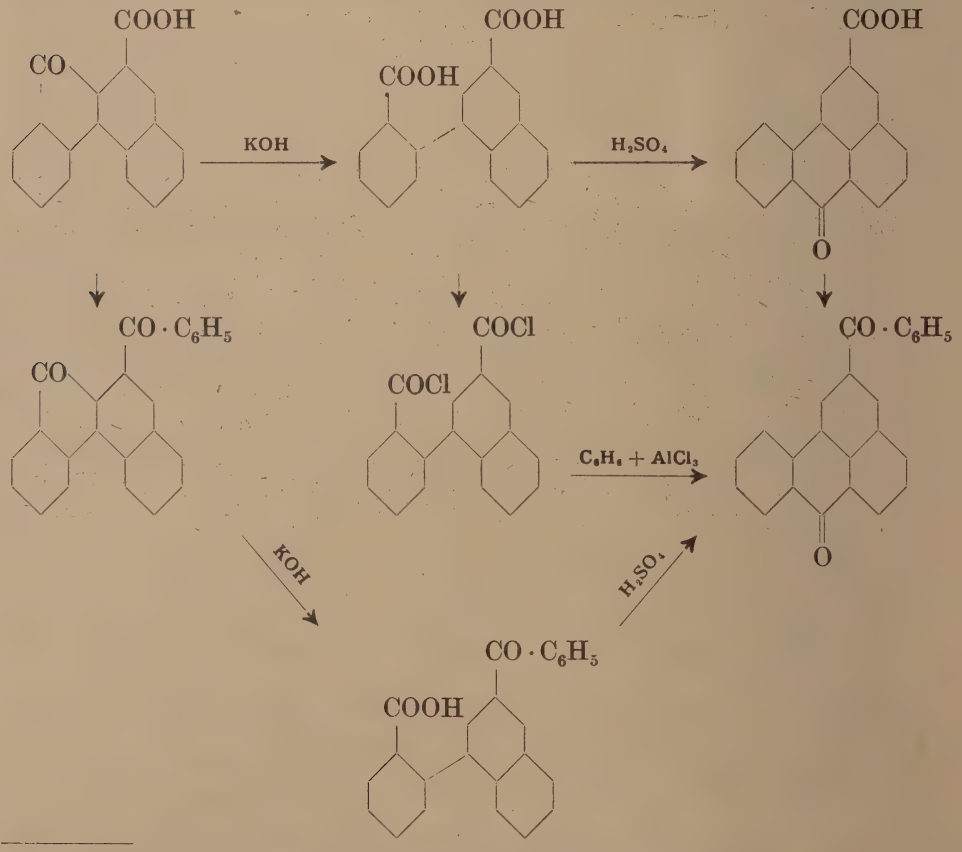
*Bz-1-Bz-1'-Benzanthronyl-sulfid* entsteht in guter Ausbeute aus *Bz*-1-Halogen-benzanthron und Alkalipolysulfid. Es ist auch aus Brom- oder Nitro-benzanthron und Benzanthron-mercaptan sowie durch Erhitzen von Benzanthron-mercaptan oder -disulfid für sich oder mit Kupfer erhältlich[1]). *Bz*-1-Nitro-benzanthron liefert beim Sieden mit Schwefel in Trichlorbenzol das gleiche Sulfid neben dem Mercaptan[2]).

In gleicher Weise wurden *Bz*-1-Mercaptane, Thioäther, Sulfide und Disulfide von *Bz*-2-Methoxy-, *Bz*-Brom-, 6-Chlor-, 6-Amino-benzanthron dargestellt, desgleichen auch 2,2'-Benzanthronyl-sulfid und 2-*Bz*-1'-Benzanthronylsulfid.

Bei der Einwirkung von Schwefelchlorür auf Dibenzanthronyl-sulfid treten zwei weitere Mercaptanreste ein, es wird also ein Dimercapto-*Bz*-1-*Bz*-1'-dibenzanthronyl-sulfid gebildet.

Benzanthronyl-sulfide, -disulfide und -mercaptane können in Chlorsulfonsäure bromiert, in Nitrobenzol mit Sulfurylchlorid chloriert werden[3]).

**Carbonsäuren und Ketone.** 1,9-Benzanthron-*Bz*-2-carbonsäure und *Bz*-2-Benzoyl-1,9-benzanthron hat Schaarschmidt[4]) nach seiner Methode

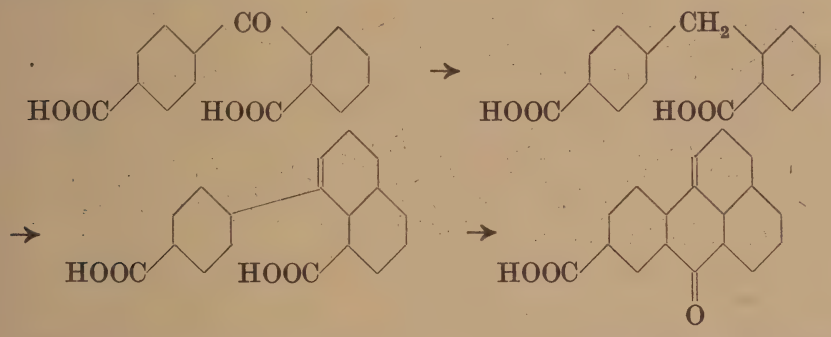



[1]) I. G., D.R.P. 441465 (1925); 441709 (1925); 442415 (1925).
[2]) I. G., D.R.P. 443021 (1925). [3]) I. G., D.R.P. 451959 (1925).
[4]) Schaarschmidt, B. 50, 294 (1917). — Schaarschmidt und Korten, B. 50, 1074 (1917).

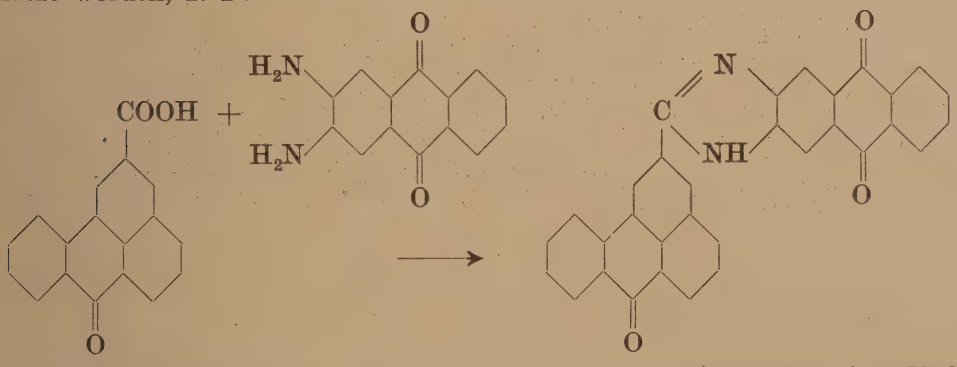
dargestellt. Ausgangsmaterial ist hier Benzofluorenon-carbonsäure, deren Carboxylgruppe so weit lockernd auf die nach dem Naphthalinkern gerichtete Bindung der cyclischen Carbonylgruppe wirkt, daß bei der Kalischmelze nicht die beiden an sich möglichen Carbonsäuren entstehen, sondern die Spaltung ganz einheitlich unter Bildung der *Bz*-Carbonsäure verläuft, die entsprechend bei erneuter Kondensation ausschließlich Benzanthron-carbonsäure liefert. Die Chloride der Säuren sind mit Benzol und Aluminiumchlorid zu *Ketonen* umgesetzt worden. Die Zusammenhänge zwischen den so entstehenden Verbindungen ergeben sich aus vorstehendem Schema.

Das Ammoniumsalz der Benzanthron-carbonsäure gibt bei der *trockenen Destillation* Benzanthron in 50 % Ausbeute.

Die Benzanthron-3 oder 6-carbonsäure wurde zugleich durch Phthalsäuresynthese und Glycerinsynthese dargestellt, so, daß letztere dem Anthron-Ringschluß voraufging[1]):




Benzanthron-carbonsäuren sind auch zu Imidazolring-Synthesen benutzt worden, z. B.

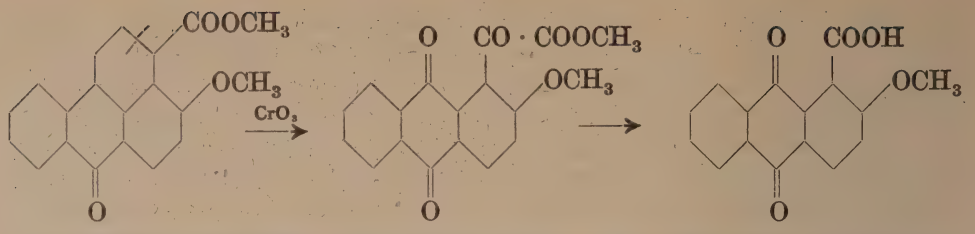



Diese Imidazole können wiederum als Ausgangsmaterialien für Violanthrone dienen.

2-Oxy-1,9-benzanthron-*Bz*-1-carbonsäure soll sich nach Bradshaw und Perkin[2]) aus 2-Oxy-anthrachinon und Glykose, Fructose, Mannit oder Erythrit und Natronlauge bei 170—180° erhalten lassen. Der Methyläther-methylester der Säure gibt bei oxydativem Abbau zunächst 2-Methoxy-anthrachinon-1-glyoxylsäure-methylester, der aber bei der Verseifung schließlich 2-Methoxy-anthrachinon-1-carbonsäure liefert:

---

[1]) Schaarschmidt, D.R.P. 254023 (1911); Frdl. 11, 703.
[2]) Bradshaw und A. G. Perkin, Soc. 121, 911 (1922).




**Reduktionsprodukte.** Vom Benzanthron sind bisher *sieben Reduktionsprodukte* beschrieben worden: Dihydro-benzanthron (I), Benzanthren (II), Dihydro-benzanthren (III), 1,9-Trimethylen-anthranol (IV), 1,9-Trimethylen-5,6,7,8-tetrahydro-anthranol (V), 1,9-Trimethylen-5,6,7,8-tetrahydro-anthracen (VI) und 1,9-Trimethylen-hexahydro-anthracen (VII), deren Entstehungsweise und Konstitution aus nebenstehender Übersicht hervorgeht.

*Dihydro-benzanthron* (I) ist das Verküpungsprodukt des Benzanthrons, seine Alkalisalze entstehen bei der Reduktion des Benzanthrons mit alkalischem Hydrosulfit oder mit Zinkstaub und Natronlauge oder Ammoniak[1]). Isoliert konnten die Salze wegen zu großer Zersetzlichkeit nicht werden.

*Benzanthren* (II) bildet sich bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons im Wasserstoffstrome[2]). Es ist eine sehr luftempfindliche Substanz, die am besten unter Zusatz von Stannochlorid und stets unter Kohlensäure umkrystallisiert wird. Weniger empfindlich ist *Dihydrobenzanthren* (III), das bei der Reduktion von Benzanthron mit siedender Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphor entsteht[3]). Schwefelsäure oxydiert jedoch beide Kohlenwasserstoffe leicht zu Benzanthron. Luftbeständig sind die Pikrate der beiden Kohlenwasserstoffe, die zu ihrer Reinigung und Identifizierung sehr geeignet sind.

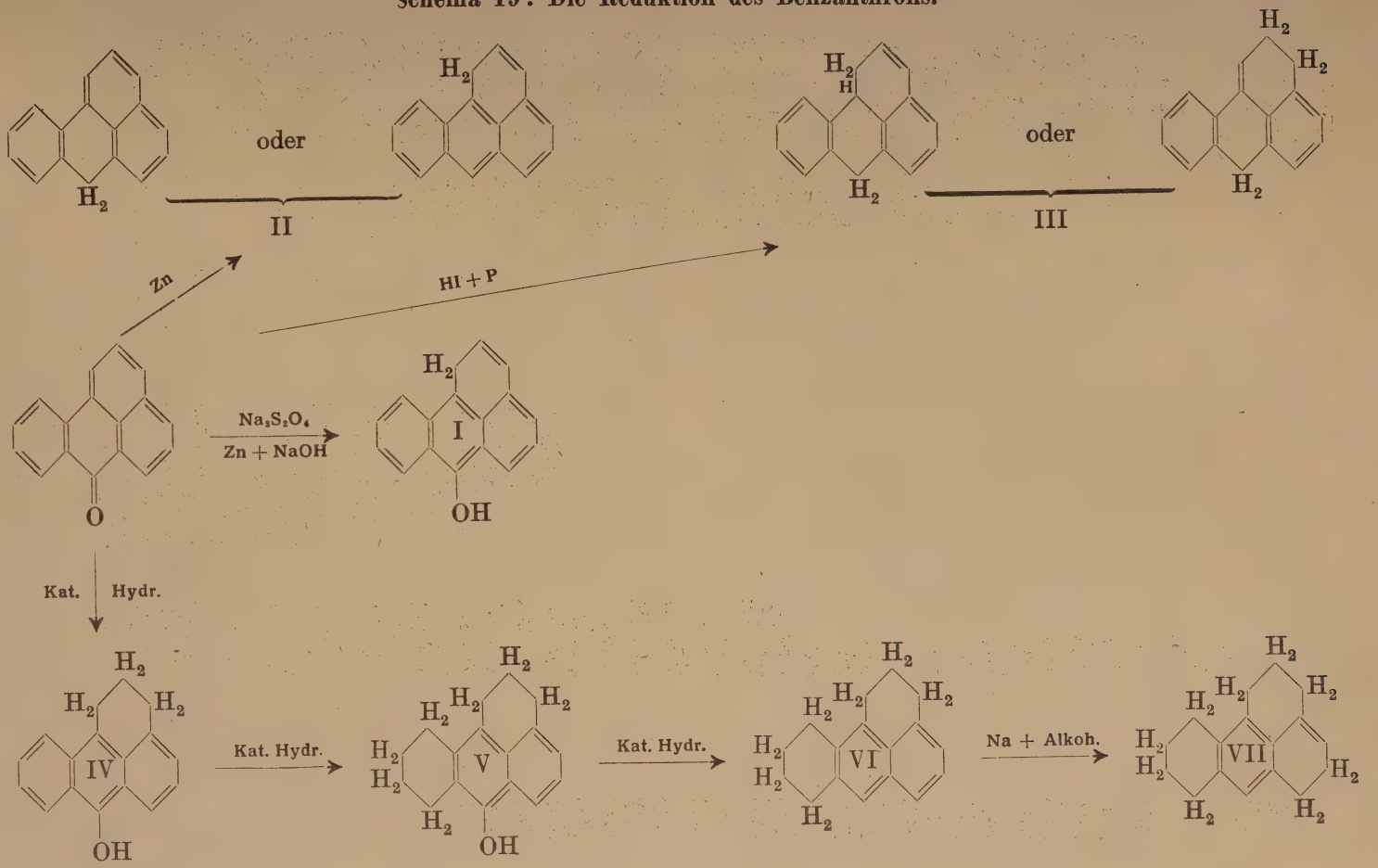
Dihydro-benzanthren ist auch schon im Jahre 1894, also vor der Entdeckung des Benzanthrons, von Graebe[4]) durch eine *pyrogene* Synthese aus Benzyl-naphthalin erhalten und als Isochrysofluoren bezeichnet worden. Graebe hatte freilich ein teilweise oxydiertes Produkt in Händen, und erst Scholl und Seer[5]) erwiesen seine wahre Natur. Diese Synthese ist dadurch interessant, daß sie nicht, wie sonst bei pyrogenen Reaktionen, unter Wasserstoffabspaltung sondern nur unter Wasserstoffverschiebung erfolgt:

Da die Verbindung so leicht in Benzanthron übergeht, kann man diese Synthese auch unter die Benzanthronsynthesen unter Methode 2 einordnen.

Die übrigen der oben aufgezählten Reduktionsprodukte des Benzanthrons gehen sämtlich aus der *Hydrierung des Benzanthrons* mit Wasserstoff unter

[1]) Bally und Scholl, B. **44**, 1666 (1911).
[2]) Bally und Scholl, B. **44**, 1667 (1911).
[3]) Bally und Scholl, B. **44**, 1668 (1911). — Liebermann und Roka, B. **41**, 1425.
[4]) Graebe, B. **27**, 953 (1894). [5]) Scholl und Seer, B. **44**, 1671 (1911).

**Schema 19: Die Reduktion des Benzanthrons.**



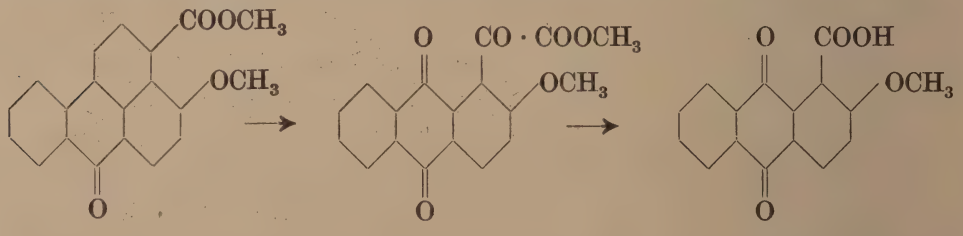
Druck in Gegenwart von Nickel hervor[1]). Sehr gut werden die ersten vier Atome bei 160° aufgenommen, langsamer schon und erst um 200° die folgenden vier, weitere zwei schließlich um 250°. Noch zwei Wasserstoffatome zu addieren gelingt dann nur noch mit Natrium in Alkohol. Das beste Lösungsmittel für die Druckhydrierung ist Dekalin.

### Eigenschaften.

Die Benzanthrone sind meist gelb gefärbte, oft sublimierbare Substanzen (Benzanthron z. B. ist gut durch Sublimation im Vakuum oder mit überhitztem Wasserdampf zu reinigen). Sie bilden in konzentrierter Schwefelsäure tiefgefärbte Lösungen, die meist durch *charakteristische Fluoreszenz* ausgezeichnet sind. Mit Schwermetallsalzen wie Ferrichlorid, Stannichlorid und auch mit Platinchlorwasserstoffsäure entstehen rote, krystallisierte, schwerlösliche *Additionsverbindungen*; Oxy-benzanthrone liefern auch schwerlösliche *Oxoniumsalze* teils mit den genannten Salzen, teils mit Schwefelsäure allein[2]).

Viele, aber nicht alle Benzanthrone geben bei der Kalischmelze außerordentlich beständige Verbindungen, die sehr wertvolle Farbstoffe sind (siehe S. 774). Bei den einfachen Benzanthronen finden sich färberische Eigenschaften jedoch nur, wenn Anthrachinonylaminreste im Moleküle vorhanden sind (*Küpenfarbstoffe*), sowie bei Dioxy- und Trioxy-benzanthronen mit Alizarinstellung der Hydroxyle. Diese Benzanthronderivate besitzen interessanterweise *beizfärbende Eigenschaften*, ohne Anthrachinonderivate zu sein. Benzalizarin z. B. fällt fast wie Alizarin, gibt aber einen blauschwarzen Eisenlack.

Der *oxydative Abbau* mit Chromsäure verläuft stets unter Aufsprengung des *peri*-anellierten Benzolkernes. Benzanthron und seine *Bz*-Derivate geben dabei Anthrachinon-1-carbonsäure; anthrachinon-nukleäre Derivate geben substituierte Anthrachinon-1-carbonsäuren, die für Konstitutionsbestimmungen gute Dienste leisten können. Eine Ausnahme macht 2-Methoxy-1,9-benzanthron-*Bz*-1-carbonsäure-methyl-ester, bei dem die Oxydation zunächst bei dem Glyoxylsäurederivat stehen bleibt, das aber leicht in die Anthrachinon-carbonsäure überzuführen ist[3]):




Von den Eigenschaften der Reduktionsprodukte wurde die überaus leichte Oxydierbarkeit des Dihydro-benzanthrons, des Benzanthrens und des Dihydro-benzanthrens schon betont. Erwähnt sei noch, daß das (beständige) Dihydroderivat des erstgenannten (I) gar keine Ketisierungstendenz

[1]) v. Braun und Bayer, B. 58, 2667 (1925).

[2]) Perkin, Soc. 117, 696 (1920). — A. G. Perkin und Spencer, Soc. 121, 474 (1922). — Bradshaw und Perkin, Soc. 121, 911 (1922).

[3]) Bradshaw und Perkin, Soc. 121, 911 (1922).

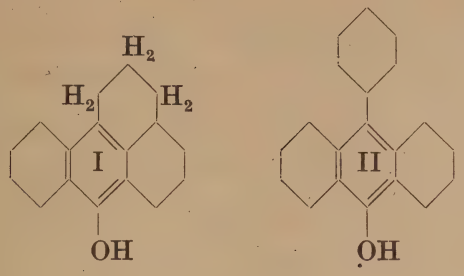
Tabelle 57. **Einfache Benzanthronderivate.**

| | Schmelzpunkt | Farbe | Farbe der Lösung in $H_2SO_4$ | Fluoresz. der Lösung in $H_2SO_4$ | Autor |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,9-Benzanthron-(10) | 170° | gelb | orange | zinnoberrot | Bally u. Scholl, B. 44, 1665 |
| 2-Methyl-benzanthron (?) | 199° | gelb | rotbraun | orange | Bad., D.R.P. 200335 |
| 5-Methyl-benzanthron | 167—168° | gelb | kirschrot | — | Scholl u. Seer, A. 394, 145 |
| 6-Methyl-benzanthron | 169,5° | gelb | blutrot | — | Scholl u. Seer, A. 394, 147 |
| 7-Methyl-benzanthron | 158—159° | gelb | — | — | Scholl u. Seer, A. 394, 148 |
| 7-Phenyl-benzanthron | 170—171° | gelbbraun | rot | goldgelb | Scholl u. Seer, A. 394, 150 |
| 6,7-Phthaloyl-benzanthron | 325—326° | dunkelgelb | rot | — | Scholl u. Seer, A. 394, 157 |
| 2-Oxy-benzanthron | 304° | dunkelrot | grün | — | Scholl u. Seer, A. 394, 153 |
| 4-Oxy-benzanthron (?) | 179,5°<br>178—179° | gelb | gelb | grün | Bad., D.R.P. 187495<br>Perkin u. Spencer, Soc. 121, 474 |
| 7-Oxy-benzanthron | — | olivschwarz | rotbraun | grün | Höchst, D.R.P. 414203 |
| *Bz*-1-Methoxy-benzanthron | 172° | — | rotstichig violett | — | I. G., D.R.P. 453134 |
| *Bz*-1-Phenoxy-benzanthron | 185° | — | fuchsinrot | — | I. G., D.R.P. 453134 |
| *Bz*-2-Oxy-benzanthron | 298° | gelb | — | — | I. G., D.R.P. 445729 |
| *Bz*-2-Methoxy-benzanthron | 170—172° | gelb | gelbrot | braun | Höchst, D.R.P. 413738 |
| $\beta$-Oxy-benzanthron | 291° | gelb | gelb | grün | Bad., D.R.P. 187495 |
| 4,*Bz*-2-Dioxy-benzanthron | 250—252° | — | — | — | I. G., D.R.P. 453280 |
| 3,4-Dioxy-benzanthron („Isobenzalizarin") (?) | 260—262° | rotgelb | — | grün | Miller u. Perkin, Soc. 127, 2684 |
| 7,8-Dioxy-benzanthron („Benzalizarin") (?) | 309—310° (Zers.) | rotgelb | karminrot | — | Perkin, Soc. 117, 696 |
| 2,3,4-Trioxy-benzanthron („Isobenzanthragallol") (?) | 319—321° (Zers.) | — | — | — | Cross u. Perkin, Soc. 1927, 1297 |
| 2,5,6-Trioxy-benzanthron („Isobenzflavopurpurin") | 293—295° (Zers.) | — | — | — | Cross u. Perkin, Soc. 1927, 1297 |
| 2,7,8-Trioxy-benzanthron („Benzanthrapurpurin") | > 340° | — | — | — | Cross u. Perkin, Soc. 1927, 1297 |
| 2- oder 3-Chlor-benzanthron | 129—129,5° | gelb | orangerot | — | Bad., D.R.P. 205294 |
| 8-Chlor-benzanthron | 174° | gelb | — | — | I. G., D.R.P. 436533 |
| 6,*Bz*-1-Dichlor-benzanthron | 262—264° | gelb | — | — | I. G., D.R.P. 436533 |
| 8,*Bz*-1-Dichlor-benzanthron | 218—220° | gelb | — | — | I. G., D.R.P. 436533 |
| *Bz*-Brom-benzanthron | 170° | gelb | kirschrot | keine | Bad., D.R.P. 193959 |
| *Bz*-Dichlor-benzanthron | 218° | gelb | karminrot | keine | Bad., D.R.P. 193959 |
| *Bz*-Dichlor-benzanthron | 269° | gelb | karminrot | keine | Bad., D.R.P. 193959 |

Tabelle 57 (Fortsetzung).

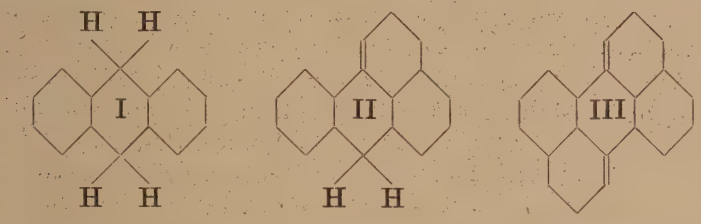
| | Schmelzpunkt | Farbe | Farbe der Lösung in $H_2SO_4$ | Fluoresz. der Lösung in $H_2SO_4$ | Autor |
|---|---|---|---|---|---|
| *Bz*-1-Benzanthronyl-mercaptan | — | gelb | orangerot | — | I. G., D.R.P. 443022 |
| *Bz*-1-*Bz*-1′-Dibenzanthronyl-sulfid | 347° | dunkelgelb | grünblau | — | I. G., D.R.P. 443022; 441709 |
| *Bz*-1-*Bz*-1′-Dibenzanthronyl-disulfid | 260° | gelb | rot | — | I. G., D.R.P. 443022 |
| *Bz*-1-Benzanthronyl-methyl-thioäther | 151—154° | orange | blau | — | I. G., D.R.P. 443022 |
| 2-*Bz*-1′-Dibenzanthronyl-sulfid | 310—312° | gelb | kirschrot | — | I. G., D.R.P. 441709 |
| 2,2′-Dibenzanthronyl-sulfid | 238—240° | gelb | — | — | I. G., D.R.P. 441465 |
| 6,6′-Dichlor-*Bz*-1-*Bz*-1′-Dibenzanthronyl-sulfid | > 330° | orange | blaugrün | — | I. G., D.R.P. 441465 |
| *Bz*-1-Amino-*Bz*-2-nitro-benzanthron | 318° | orange | — | — | I. G., D.R.P. 436525 |
| 2-Amino-benzanthron | 223—224° | hellrot | — | — | Perkin u. Spencer, Soc. 121, 474 |
| *Bz*-1-Acetamino-benzanthron | 225° | — | — | — | I. G., D.R.P. 436525 |
| 6,-*Bz*-1-Diamino-benzanthron | — | dunkelviolett | gelbbraun | grün | Cassella, D.R.P. 426347 |
| Nitro-*Bz*-1-chlor-benzanthron | 284—285° | — | — | — | I. G., D.R.P. 445845 |
| Nitro-*Bz*-1-brom-benzanthron | 290° | — | — | — | I. G., D.R.P. 445845 |
| Amino-*Bz*-1-chlor-benzanthron | 291° | — | — | — | I. G., D.R.P. 445845 |
| Amino-*Bz*-1-brom-benzanthron | 274—275° | — | — | — | I. G., D.R.P. 445845 |
| *Bz*-1-Amino-*Bz*-2-methylthio-benzanthron | 200—202° | — | — | — | I. G., D.R.P. 410011 |
| *Bz*-2-Benzoyl-benzanthron | 206° | gelbgrün | — | gelbgrün | Schaarschmidt, B. 50, 294 |
| Benzanthron-*Bz*-2-carbonsäure | 347° | intensiv gelb | rot | — | Schaarschmidt, B. 50, 294 |
| 1,9-Trimethylen-anthranol-(10) | 148° | schwach gelb | — | — | v. Braun u. Bayer, B. 58, 2667 |
| 1,9-Trimethylen-5,6,7,8-tetrahydro-anthranol-(10) | 137° | farblos | — | — | v. Braun u. Bayer, B. 58, 2667 |
| Benzanthren | 84° | schwach gelb | rot | rotbraun | Bally u. Scholl, B. 44, 1667 |
| Dihydro-benzanthren | 81° | gelblich | rot | rotbraun | Bally u. Scholl, B. 44, 1668 |
| 1,9-Trimethylen-5,6,7,8-tetrahydro-anthracen | Sdp.$_{16}$ 228—230° | schwach gelb | — | — | v. Braun u. Bayer, 58, 2667 |
| 1,9-Trimethylen-hexahydro-anthracen | Sdp.$_{13}$ 212—214° | — | — | — | v. Braun u. Bayer, B. 58, 2667 |

zeigt[1]), was bei der großen Unbeständigkeit des ähnlich gebauten *ms*-Phenyl-anthranols (II) überrascht:

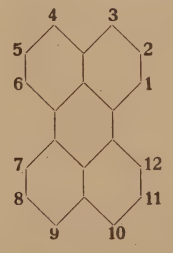



### b) Perylene.

Werden dem 9,10-Dihydro-anthracen (I) nicht, wie im Benzanthren (II), nur ein Benzolkern, sondern deren zwei *peri*-anelliert, so entsteht der Kohlenwasserstoff Perylen (III) (zusammengezogen aus Peri-dinaphthylen):




ein System, dessen Anthracencharakter durch die veränderten Valenzverhältnisse freilich völlig verschleiert ist, das aber wegen seiner Beziehungen zu hochkondensierten Anthracenderivaten und im Interesse systematischer Vollständigkeit hier behandelt werden soll. Daß man Perylen als durchaus selbständiges Gebilde auffaßt, kommt auch darin zum Ausdruck, daß ihm eine *eigene Bezifferung* der Kohlenstoffatome gegeben worden ist:



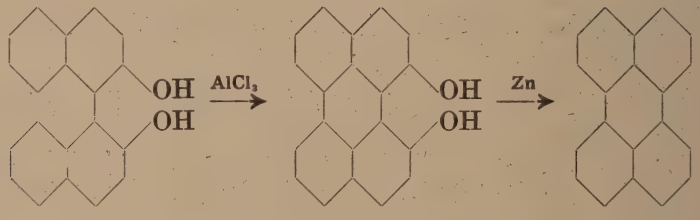

### Darstellung.

Die erste Synthese haben Scholl und Weitzenböck ausgeführt, praktisch brauchbare Darstellungsweisen fanden Zinke und Mitarbeiter. Bei allen Synthesen wird von 1,1′-Dinaphthyl und seinen Derivaten ausgegangen. Scholl und Weitzenböck[2]) nahmen als nächstliegendes Ausgangsmaterial zunächst *1,1′-Dinaphthyl* selbst, das sie durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140° in Perylen überführen konnten. Auf diesem Wege war die Struktur

[1]) v. Braun und Bayer, B. 58, 2667 (1925).
[2]) Scholl und Weizenböck, B. 43, 2202 (1910).

des entstehenden Körpers noch nicht festgelegt, ergab sich aber eindeutig durch Anwendung der Ullmannschen Methode — Erhitzen mit Kupferpulver — auf *8,8'-Dijod-1,1'-dinaphthyl*. Da Naphthalin mit Aluminiumchlorid in der Hitze zu einem kleinen Teil auch 1,1'-Dinaphthyl liefert, konnte Perylen schließlich auch in einer Reaktion aus *Naphthalin* erhalten werden:

Nun ist jedoch die Ausbeute äußerst gering, wenn man direkt von Naphthalin ausgeht, nämlich nur ca. 1 %, und bei 1-Brom-naphthalin beträgt sie 4 %. Ebenfalls nicht wesentlich höher kommt man mit β-Dinaphthylen-oxyd; hier wird 1-Oxy-perylen in ca. 6 % Ausbeute erhalten[1]). Glatt findet dagegen der Ringschluß bei 4,4'-Dicyan-1,1'-dinaphthyl statt, und auch 2,2'Dioxy-1,1'-dinaphthyl (β-Dinaphthol), das zunächst kein Perylenderivat geben wollte[2]), kann bei vorsichtigem Erhitzen mit Aluminiumchlorid (¼ bis höchstens 1 Stunde) mit sehr guter Ausbeute in Dioxy-perylen übergeführt werden, besonders wenn der Masse Alkali- oder Erdalkalicarbonate zugesetzt werden[3]). Das gleiche Dioxy-perylen liefert auch 2,2'-Dimethoxy-1,1'-dinaphthyl[4]). Durch *Zinkstaubdestillation* läßt sich dann aus dem Dioxy-perylen leicht Perylen gewinnen. Direkt erhält man dieses aus β-Dinaphthol oder seinen Äthern bei raschem Erhitzen mit Phosphorchloriden und phosphoriger Säure[5]) auf 500°:




## Derivate.

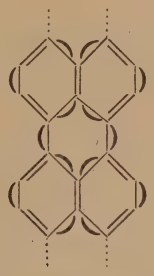
**Hydride** sind noch kaum bekannt. Durch Natrium-amalgam und Alkohol wird Perylen nicht angegriffen. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 200° erhielten Zinke und Unterkreuter[6]) ein Hexahydrid,

[1]) Weitzenböck und Seer, B. **46**, 1994 (1913).
[2]) Weitzenböck und Seer, B. **46**, 1994 (1913).
[3]) Pereira, D.R.P. 391825 (1921); Frdl. **14**, 481; 394437 (1922); Frdl. **14**, 482.
[4]) Pereira, D.R.P. 390619 (1921); Frdl. **14**, 480. — Zinke und Dengg, M. **43**, 125 (1922).
[5]) Hansgirg, D.R.P. 386040 (1918); Frdl. **14**, 479. — Hansgirg und Zinke, M. **40**, 403 (1919).
[6]) Zinke und Unterkreuter, M. **40**, 405 (1919).

das unzersetzt destillierbar ist, beim Destillieren über Asbest aber zu Perylen dehydriert wurde.

**Nitroderivate.** Mit Salpetersäure (D: 1,1) wurde bei 100° ein Trinitroderivat erhalten, mit stärkerer Säure (D: 1,4) beim Sieden ein Tetranitroderivat[1]). Beide sind rot gefärbt.

**Halogenderivate.** Perylen liefert beim Chlorieren leicht *Polychlorderivate*, und schwer nur waren die besonders interessierenden *Dichlor-perylene* zu erhalten. Dies gelang nun mittels eines besonderen Verfahrens: Einwirkung dosierter Mengen naszenten, durch Perhydrol aus Salzsäure in Freiheit gesetzten Chlors in Nitrobenzol[2]). Wie die valenzchemische Betrachtung des Perylens im Sinne der Thieleschen Anschauungen erwarten läßt, sind die 3,4,9,10-Stellungen besonders reaktiv:



und tatsächlich konnten Zinke und Mitarbeiter zeigen, daß bei der Chlorierung nach der geschilderten Methode zunächst *3,9* und *3,10-Dichlor-perylen* entstehen, da sie beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure Perylen-3,9- und 3,10-chinon liefern. Nach gleicher Chlorierungsmethode kann auch ein Tetrachlor-perylen, sehr wahrscheinlich das 3,4,9,10-Derivat und ein Hexachlor-perylen dargestellt werden.

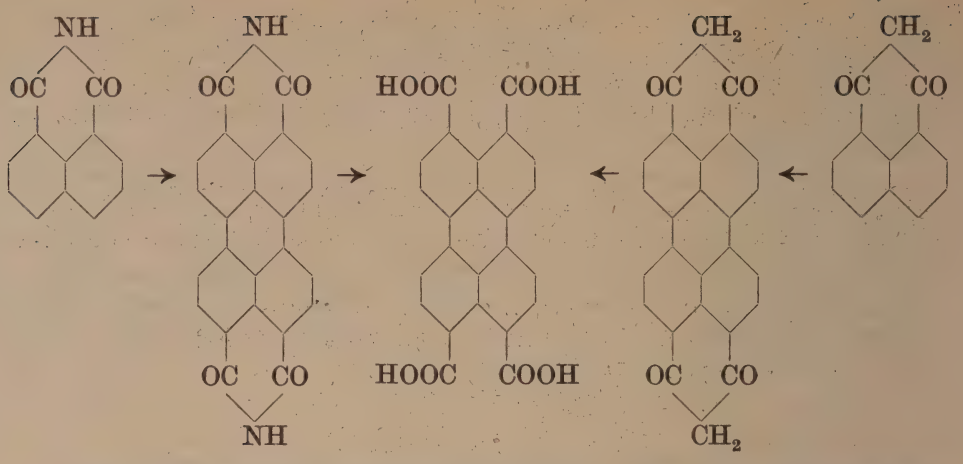
Die *Bromierung* nimmt man am besten in Schwefelsäure vor, muß aber sehr vorsichtig arbeiten, um Oxydation zu vermeiden. Die primären Produkte sind wiederum das 3,9- und 3,10-Derivat[3]).

**Nitrile und Carbonsäuren.** 3,10-Dicyan-perylen haben schon Weitzenböck und Seer[4]) aus Dicyandinaphthyl erhalten, durch Verseifung mit alkoholischer Lauge bei 200° ferner die Dicarbonsäure. 3,9-Dicyan-perylen ist durch Erhitzen von 3,9-Dibrom-perylen mit Cuprocyanid zugänglich, durch Verseifung daraus in gleicher Weise wie beim 3,10-Derivat die Perylen-3,9-Dicarbonsäure[5]).

*Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure* kann aus dem durch Kalischmelze von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid entstehenden Küpenfarbstoffe durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 200° gewonnen werden[6]); dieselbe Säure auch durch Oxydation der aus der Kalischmelze von Naphthindandion hervorgehenden Produkte[7]):

---

[1]) Zinke und Unterkreuter, M. 40, 405 (1919).
[2]) Zinke, Pongratz und Funke, B. 58, 330 (1925).
[3]) Zinke, Linner und Wolfbauer, B. 58, 323 (1925).
[4]) Weitzenböck und Seer, B. 46, 1994 (1913).
[5]) Pongratz, M. 48, 585 (1927).
[6]) Kalle, D.R.P. 394794 (1921); Frdl. 14, 482.
[7]) Kalle, D.R.P. 408513 (1922); Frdl. 14, 483.



Beim Erhitzen mit Ammoniak und Aminen bildet die Tetracarbonsäure wieder die Imide[1]).

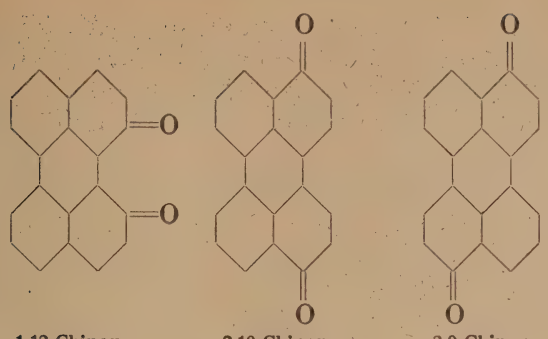
**Ketone.** Die *Benzoyl-perylene* interessieren besonders wegen ihrer Beziehungen zu Violanthron und Isoviolanthron. Scholl und Seer[2]) haben sich vergeblich bemüht, das aus Perylen und Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid in bekannter Weise entstehende Keton[3]) mittels Aluminiumchlorids zu Isoviolanthron weiterzukondensieren, dessen Bildung Zinke und Mitarbeiter[4]) bei der Wiederholung des Versuches jedoch nachwiesen. Auch die Benzoylreste besetzen also im Perylen die 3,9- oder 3,10-Stellung. Überraschend glatt geht die Isoviolanthron-Synthese beim Verbacken des 3,9-Dibrom-4,10-dibenzoyl-perylens (aus 3,9-Dibromperylen und Benzoylchlorid) mit Aluminiumchlorid vor sich. Zinke und Mitarbeiter[5]) haben eine Reihe weiterer *Ketone der 3,9-Dihalogen-perylene* dargestellt und zu Isoviolanthronderivaten kondensiert (vgl. S. 778, 783). Mit $\alpha$- und $\beta$-Naphthoylchlorid ließen sich jedoch nur Mononaphthoyl-3,9-dichlorperylene darstellen.

**Sulfosäuren.** Bei niedriger Temperatur ist Perylen leicht zu sulfieren, wobei z. B. eine Disulfosäure erhalten wird[6]). Bei höherer Temperatur (190°) oder Zusatz von Braunstein entstehen jedoch ganz andere Produkte von Küpenfarbstoff-Charakter.

**Oxy- und Oxoderivate (Hydrochinone und Chinone).** Man kennt bis jetzt *drei Chinone* des Perylens (siehe nebenstehende Gruppe, S. 581 oben).

Das wichtigste ist das *Perylen-3,10-Chinon*, das sehr glatt bei der Oxydation des Perylens mit 5%iger wäßriger Chromsäure entsteht[7]). Von ihm sind ein Bromderivat, ein Brom-nitro-derivat, ein Mono- und Dinitro- sowie Mono- und Diamino-Derivat beschrieben worden. Es ist ein typisches Zweikernchinon, das in seinen chinoiden Eigenschaften zwischen $\alpha$-Naph-

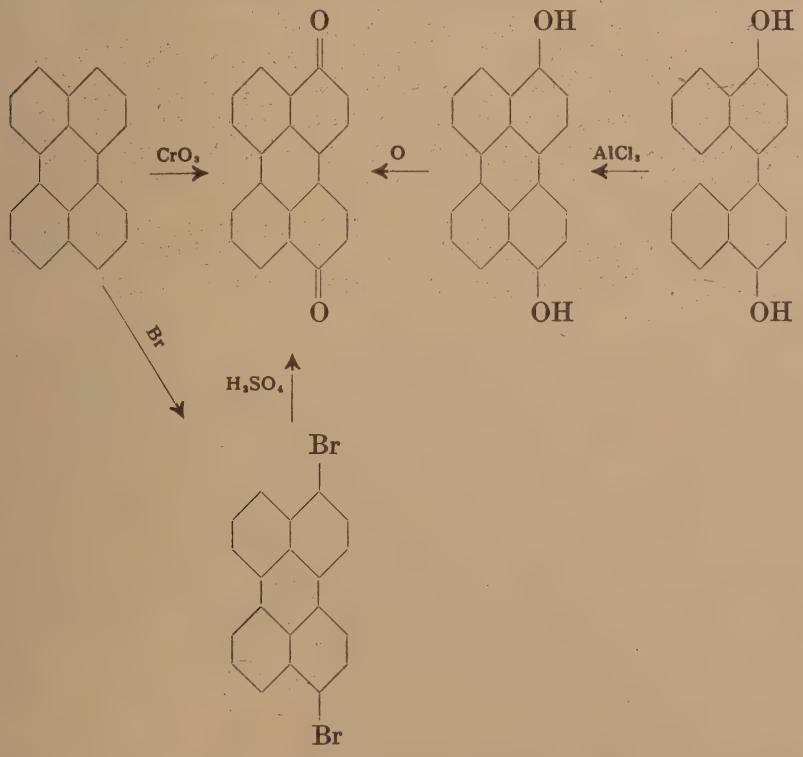
[1]) Kalle, D.R.P. 386057 (1919); Frdl. **14**, 484; 406041 (1921); Frdl. **14**, 485.
[2]) Scholl und Seer, A. **394**, 129 (1912).
[3]) Scholl und Weitzenböck, B. **43**, 2202 (1910).
[4]) Zinke, Linner und Wolfbauer, B. **58**, 323 (1925).
[5]) Zinke, Funke und Pongratz, B. **58**, 799 (1925). — Zinke und Funke, B. **58**, 2222 (1925). — Pongratz, M. **48**, 585 (1927).
[6]) Kalle, D.R.P. 432178 (1923).
[7]) Zinke und Unterkreuter, M. **40**, 405 (1919).




1,12-Chinon 3,10-Chinon 3,9-Chinon (4,10-Chinon)

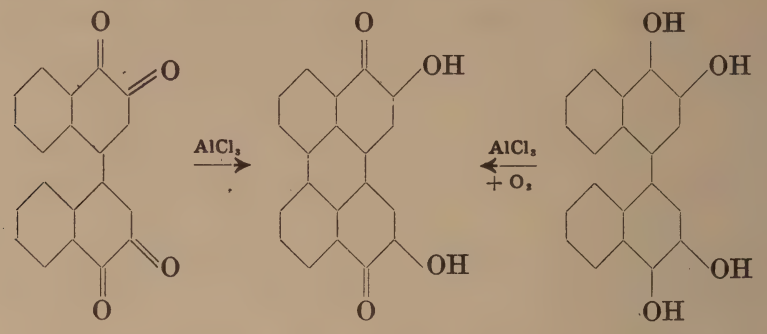
thochinon und Anthrachinon steht[1]). Es reagiert ziemlich rasch mit Jodkalium in Eisessig und auch mit Stannochlorid in Essigsäure. Indifferent ist es gegen schweflige Säure, Jodwasserstoff in Nitrobenzol, Guajakharztinktur und Hämatoxylin.

Seine Struktur ist durch die Bildung seines Hydrochinons aus 4,4′-Dioxy-1,1′-dinaphthyl beim Verbacken mit Aluminiumchlorid bewiesen[2]). Sie dient ihrerseits zum Beweis der Struktur der 3,10-Dihalogen-perylene, die beim Erhitzen mit Schwefelsäure zu diesem Chinon oxydiert werden[3]). Man hat also bisher folgende Bildungsweisen des Perylen-3,10-chinons:




[1]) Zinke und Pongratz, M. 44, 379 (1923).
[2]) Zinke und Schöpfer, M. 44, 365 (1923).
[3]) Zinke, Linner und Wolfbauer, B. 58, 323 (1925). — Zinke, Pongratz und Funke, B. 58, 330 (1925).

2,11-Dioxy-perylen-3,10-chinon entsteht durch Aluminiumchlorid-Backschmelze bei 130—150° sowohl aus 1,1′-Dinaphthyl-3,4,3′-4′-dichinon als seinem Dihydrochinon, dem 3,4,3′,4′-Tetraoxy-1,1′-dinaphthyl[1]):




Das *Perylen-3,9-chinon* entsteht analog seinem Isomeren aus den 3,9-Dihalogen-perylenen[2]). Es ist jedoch bisher nur in Form einer tiefvioletten Molekülverbindung $2(C_{20}H_{10}O_2) + H_2O$ gefaßt worden, aus deren Küpe sich jedoch ein tatsächlich monomolekulares Di-*p*-brombenzoyl-perylen-hydrochinon gewinnen läßt. Bei der Zinkstaubdestillation gibt das Chinon reines Perylen. Das freie 3,9-Dioxy-perylen ist sehr oxydabel.

*Perylen-1,12-chinon* endlich wird durch Oxydation aus seinem Hydrochinon erhalten, das beim Verbacken von *β*-Dinaphthol oder seinen Äthern mit Aluminiumchlorid entsteht[3]). Obwohl rotbraun gefärbt, färbt es aus gelber Küpe in zitronengelben Tönen, die sich auch beim Verhängen nicht ändern und erst bei Oxydation mit Hydroperoxyd rotbraun werden. Das Chinon wird von Stannochlorid in Eisessig sofort reduziert, desgleichen von Phenylhydrazin, etwas langsamer von Jodwasserstoff. Gegen Hämatoxylin und Guajakharz ist es indifferent[4]).

Von *Monoxy-perylenen* ist bisher nur das 1-Oxy-perylen bekannt geworden, das aus *β*-Dinaphthylenoxyd erhältlich ist[5]).

## Eigenschaften.

Am Perylen fällt besonders seine *Farbigkeit* auf: es ist gelb bis orangegelb gefärbt; die gelb bis rotgelb gefärbten Lösungen zeigen außerordentlich schöne blaue *Fluoreszenz*. Nur gelb gefärbt sind jedoch die Perylenchinone und Oxy-perylene. Letztere weisen in alkalischer Lösung intensiv grüne Fluoreszenz auf. Die Lösungen des Perylens und seiner Derivate in konzentrierter Schwefelsäure sind sämtlich tief gefärbt.

Perylen-3,10-chinon *färbt* aus roter Küpe gelb. Substituenten verschieben natürlich den Farbton, so gibt das dibromierte Chinon orangegelbe, Aminoperylen-chinon z. B. violette Färbungen ohne besonderen Wert.

Die Oxy-perylene sind in alkalischer Lösung sehr luftempfindlich.

---

[1]) Bad., D.R.P. 412120 (1922).
[2]) Zinke, Springer und Schmid, B. 58, 2386 (1925).
[3]) Zinke und Dengg, M. 43, 125 (1922).
[4]) Zinke und Hanselmayer, M. 45, 231 (1924).
[5]) Weitzenböck und Seer, B. 46, 1994 (1913).

Tabelle 58.

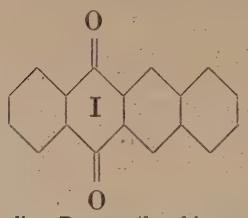
**Einfache Perylenderivate.**

| | Schmelzpunkt | Farbe | Farbe der Lösung in $H_2SO_4$ | Autor |
|---|---|---|---|---|
| Perylen (1,9,5,10-Dibenzo-9,10-dihydro-anthracen) | 264—265° | gelb | tief rotviolett | Scholl u. Weitzenböck, B. 43, 2202 |
| Hexahydro-perylen | 183—184° | farblos | rot | Zinke u. Unterkreuter, M. 40, 405 |
| 3,9-Dichlor-perylen | 280—281° | rotbraun | blau | Zinke, Pongratz u. Funke, B. 58, 330 |
| 3,10-Dichlor-perylen | — | — | — | Zinke, Pongratz u. Funke, B. 58, 330 |
| 3,4,9,10-Tetrachlor-perylen (?) | 350° | orangerot | violett | Zinke, Pongratz u. Funke, B. 58, 323 |
| Hexachlor-perylen | 356—357° | — | himmelblau | Zinke, Pongratz u. Funke, B. 58, 323 |
| 3,9-Dibrom-perylen | 289,5—291° | orangegelb | rotviolett | Zinke, Linner u. Wolfbauer, B. 58, 323 |
| 3,10-Dibrom-perylen | ca. 190° | gelb | blauviolett | Zinke, Linner u. Wolfbauer, B. 58, 323 |
| 1-Oxy-perylen | 197° | gelb | hellgelb | Weitzenböck u. Seer, B. 46, 1994 |
| 1,12-Dioxy-perylen | > 150° | gelb | blau | Zinke u. Dengg, M. 43, 125. — Pereira, D.R.P. 391825 |
| 3,9-Dioxy-perylen | — | orange | — | Zinke, Springer u. Schmid, B. 58, 2390 |
| 3,10-Dioxy-perylen | — | gelb | — | Zinke u. Pongratz, M. 44, 379 |
| 3,9-Dicyan-perylen | — | braun | braun | Pongratz, M. 48, 585 |
| 3,10-Dicyan-perylen | 368—369° | braun | rotbraun | Weitzenböck u. Seer, B. 46, 1994 |
| Perylen-3,9-dicarbonsäure | > 360° | orange | rot | Pongratz, M. 48, 585 |
| Perylen-3,10-dicarbonsäure | — | rotbraun | rotviolett | Weitzenböck u. Seer, B. 46, 1994 |
| Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure | — | braun | rot | Kalle, D.R.P. 394794 |
| Perylen-1,12-chinon | 287° | braunrot | braun | Zinke u. Dengg, M. 43, 125. — Zinke u. Hanselmayer, M. 45, 231 |
| Perylen-3,9-chinon (?) | — | dunkelviolett | rot | Zinke, Springer u. Schmid, B. 58, 2389 |
| Perylen-3,10-chinon | > 350° (Zers.) | gelb | blutrot | Zinke u. Unterkreuter, M. 40, 405. — Zinke u. Schöpfer, M. 44, 365 |

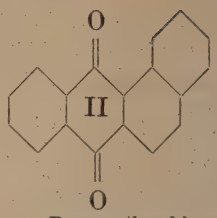
### c) Die Benzologen des Anthracens und ihre Chinone.

Auch hier stehen nicht die Stammkohlenwasserstoffe, sondern die Chinone im Vordergrunde des Interesses; jedenfalls sind sie zunächst das Ziel der Synthesen.

Von den möglichen Benz-anthrachinonen-(9,10):

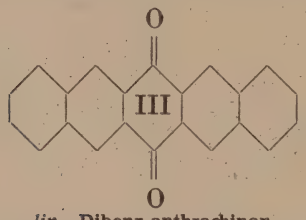



*lin.* Benz-anthrachinon
2,3-Benz-anthrachinon-(9,10)
(2,3-Naphthanthrachinon)
(Naphthacenchinon)

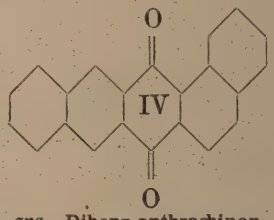



*ang.* Benz-anthrachinon
1,2-Benz-anthrachinon-(9,10)
(1,2-Naphthanthrachinon)
(Naphthanthrachinon)

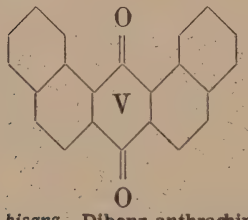
und den möglichen Dibenz-anthrachinonen:



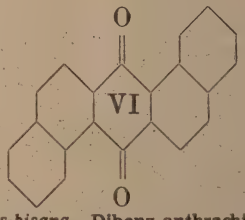

*lin.* Dibenz-anthrachinon
2,3,6,7-Dibenz-anthrachinon-(9,10)




*ang.* Dibenz-anthrachinon
1,2,6,7-Dibenz-anthrachinon-(9,10)



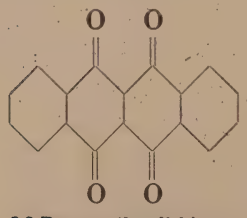

*cis-bisang.* Dibenz-anthrachinon
1,2,7,8-Dibenz-anthrachinon-(9,10)



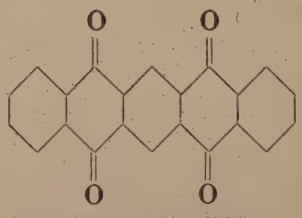

*trans-bisang.* Dibenz-anthrachinon
1,2,5,6-Dibenz-anthrachinon-(9,10)

sind nur die Verbindungen I, II, III und IV beschrieben worden. Zur leidigen *Nomenklatur* vgl. S. 6ff. Hier ist das Schollsche System zugrundegelegt worden, woraus sich viele Abweichungen von der Bezifferung und Benennung in den Originalarbeiten ergeben. Um Irrtümer möglichst zu vermeiden, durfte deshalb ganz besonders hier nicht mit Formeln gespart werden.

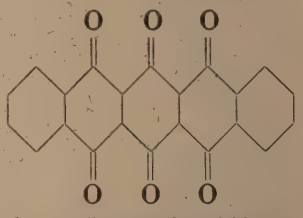
Die von den Benzologen des Anthracens ableitbaren *Polychinone* sind so zahlreich, daß nur eine Zusammenstellung der bereits dargestellten Verbindungen gegeben werden kann. Es sind dies, wie man sieht, *die symmetrisch gebauten*, nämlich:



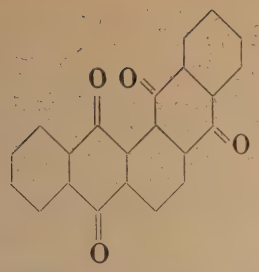

2,3-Benz-anthradichinon-
(1,4,9,10)



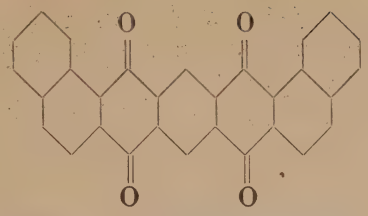

2,3,6,7-Dibenz-anthradichinon-
(1,4,5,8)



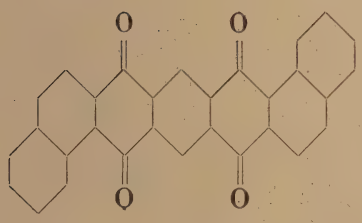

2,3,6,7-Dibenz-anthratrichinon-
(1,4,5,8,9,10)



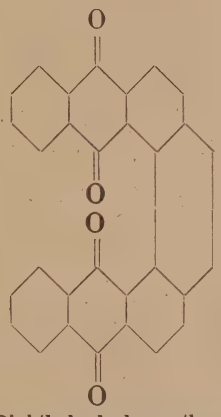
1,2-Phthaloyl-anthrachinon-(9,10)
*ang.* Diphthaloyl-benzol



*cis-bisang.* 2,3,6,7-Dinaphthanthradichinon-(1,4,5,8)



*trans-bisang.* 2,3,6,7-Dinaphthanthradichinon-(1,4,5,8)



Diphthaloyl-phenanthren

**1,2-Benz-anthrachinon** (*ang.* Benzanthrachinon, Naphthanthrachinon).

*Darstellung.*

Das Chinon selbst ist durch *Phthalsäuresynthese* sehr leicht zugänglich[1]). Als Lösungsmittel bei der Kondensation des Phthalanhydrids mit Naphthalin durch Aluminiumchlorid sind Schwefelkohlenstoff und Petroläther viel weniger zu empfehlen als Benzol. Obwohl doch dieses selbst mit Phthalanhydrid und Aluminiumchlorid leicht reagiert, enthält hier das Reaktionsprodukt nur Spuren Benzoyl-*o*-benzoesäure. Die Kondensation der Naphthoyl-*o*-benzoesäure geht mit Schwefelsäure schon bei 50° vor sich[2]). Mit Aluminiumchlorid auf 130° erhitzt, liefert die Säure gleichfalls nur 1,2-Benzanthrachinon[3]).

Das Chinon zeigt die Liebermannsche Reaktion (mit Zink und Natronlauge) ganz wie Anthrachinon; bei der Clausschen Reaktion (mit Natriumamalgam und Alkohol) gibt es aber eine Rotfärbung statt einer Grünfärbung. Stannochlorid und Salzsäure in Eisessig reduzieren es zum *1,2-Benzanthron*, wahrscheinlich der 9-Verbindung, da sie, mit Ferrichlorid oxydiert, kein Dianthron, sondern 1,2-Benzanthrachinon gibt[4]). Weiteres s. S. 611, 612.

---

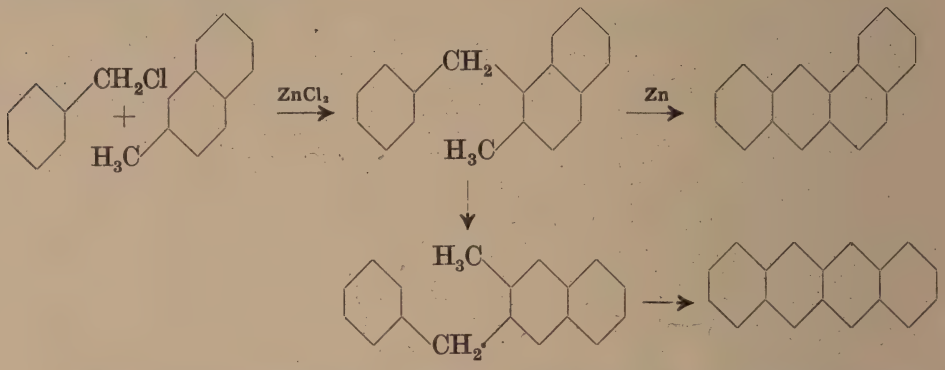
[1]) Elbs, B. **19**, 2209 (1886). — Gabriel und Colman, B. **33**, 446 (1900). — Graebe, A. **340**, 254 (1905). — Heller und Schülke, B. **41**, 3627 (1908). — Heller, D.R.P. 193961 (1906); Frdl. **9**, 669.

[2]) Heller und Schülke, B. **41**, 3627 (1908). — Heller, D.R.P. 193961 (1906); Frdl. **9**, 669.

[3]) Scholl und Seer, A. **394**, 119 (1912).

[4]) Barnett und Matthews, Ch. N. **130**, 339 (1924).

*1,2-Benz-anthracen*, der Stammkohlenwasserstoff des Chinons wird leicht nach v. Pergers Methode, mit Zinkstaub und Ammoniak[1]), in schlechter Ausbeute auch durch Zinkstaubdestillation[2]) erhalten. Man kann 1,2-Benzanthracen aber auch direkt aus 1-Benzyl-2-methyl-naphthalin synthetisieren, wenn man dieses mit Zinkstaub destilliert[3]). Bei der hohen Temperatur scheint ein Teil des Materials Umlagerung zu 3-Benzyl-2-methyl-naphthalin zu erfahren, denn dem 1,2-Benzanthracen ist ein wenig *2,3-Benzanthracen* (*Naphthacen*) beigemischt:

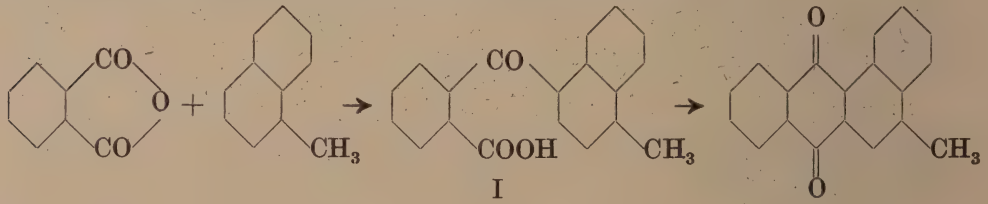



Nach gleicher Methode wurden 6-Methyl- und 8-Methyl-1,2-benzanthracen dargestellt.

1,2-Benzanthracen bildet ein Pikrat, das auf ein Mol des Kohlenwasserstoffes zwei Mole Pikrinsäure enthält; es scheinen sich hier zu gleicher Zeit die Affinitäten des Anthracens und des Naphthalins zur Pikrinsäure zu betätigen[4]).

*Derivate.*

**Homologe und Hydride.** 1- und 2-Methyl-naphthalin liefern mit Phthalanhydrid zwei verschiedene Ketonsäuren (I und II); eine Wanderung des Methyls findet dabei also nicht statt. Nur die Säure aus 1-Methyl-naphthalin läßt sich jedoch zu einem Chinon kondensieren, so daß für die Säure aus 2-Methyl-naphthalin die Struktur II sehr wahrscheinlich ist[5]):

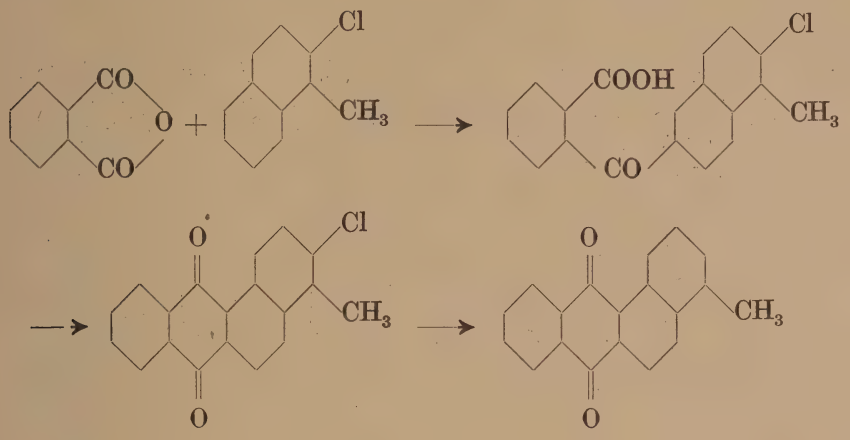



I

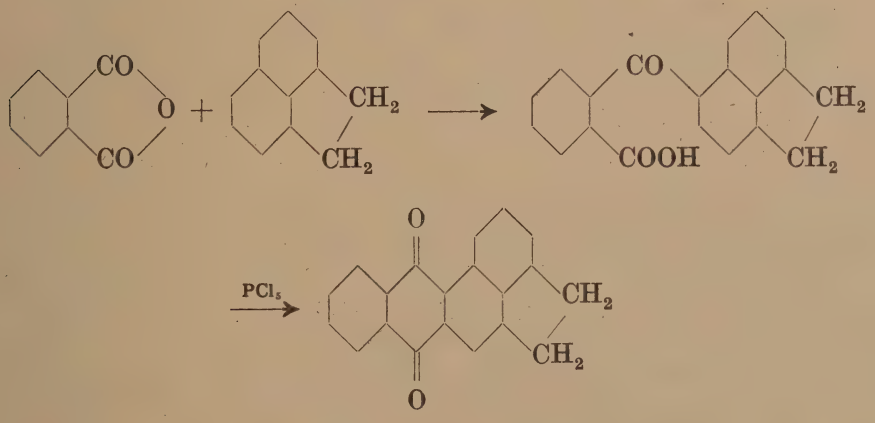
II

[1]) Elbs, B. 19, 2209 (1886). [2]) Graebe, A. 340, 254 (1905).
[3]) Dziewónski und Ritt, Bl. Int. Acad. Polon. Sc. Lettres, Serie A, 1927, 181.
[4]) Elbs, B. 19, 2209 (1886). [5]) Scholl und Tritsch, M. 32, 997 (1911).

Ein mit obigem isomeres Methyl-benzanthrachinon entsteht beim Schmelzen mit alkoholischem Kali aus *Bz*-4-Methyl-*Bz*-3-chlor-1,2-benzanthrachinon, das seinerseits aus Phthalanhydrid und 1-Methyl-2-chlornaphthalin erhalten wurde[1]):



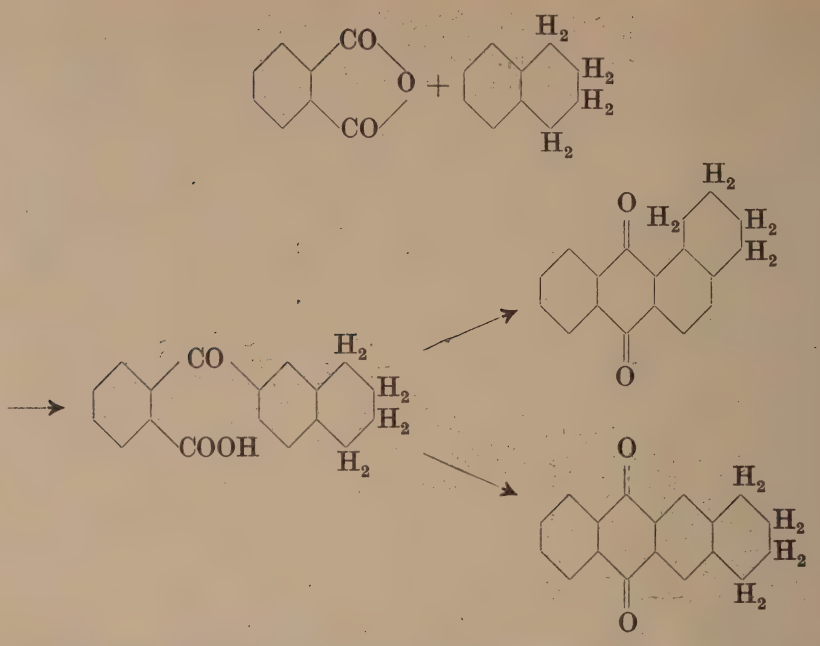

An dieser Stelle sei auch das *Acenaphthanthrachinon* erwähnt, das Graebe[2]) jedoch nur in geringer Menge erhalten konnte, und zwar nur mit Phosphorpentachlorid, während Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd als Kondensationsmittel ganz versagten:



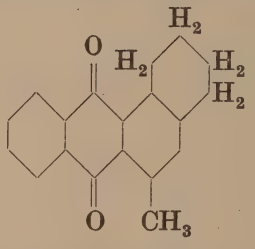

Daß auch *Tetralin* und Phthalanhydrid sich durch Aluminiumchlorid mit vorzüglicher Ausbeute kondensieren lassen, muß bei der Empfindlichkeit des Tetralins gegen Aluminiumchlorid sehr verwundern[3]). Während Naphthalin als Hauptprodukt 1-Naphthoyl-*o*-benzoesäure liefert, entsteht aus Tetralin eine anders gebaute Säure, die sich dementsprechend mit rauchender Schwefelsäure zu zwei verschiedenen Chinonen kondensieren läßt:

---

[1]) Scholl, Seer und Zinke, M. 41, 583 (1920).
[2]) Graebe, A. 327, 102 (1903).
[3]) Schroeter, B. 54, 2242 (1921). — Tetralinges., D.R.P. 346673 (1918); Frdl. 13, 387.



2-Methyl-tetralin gibt nur ein Chinon, also:

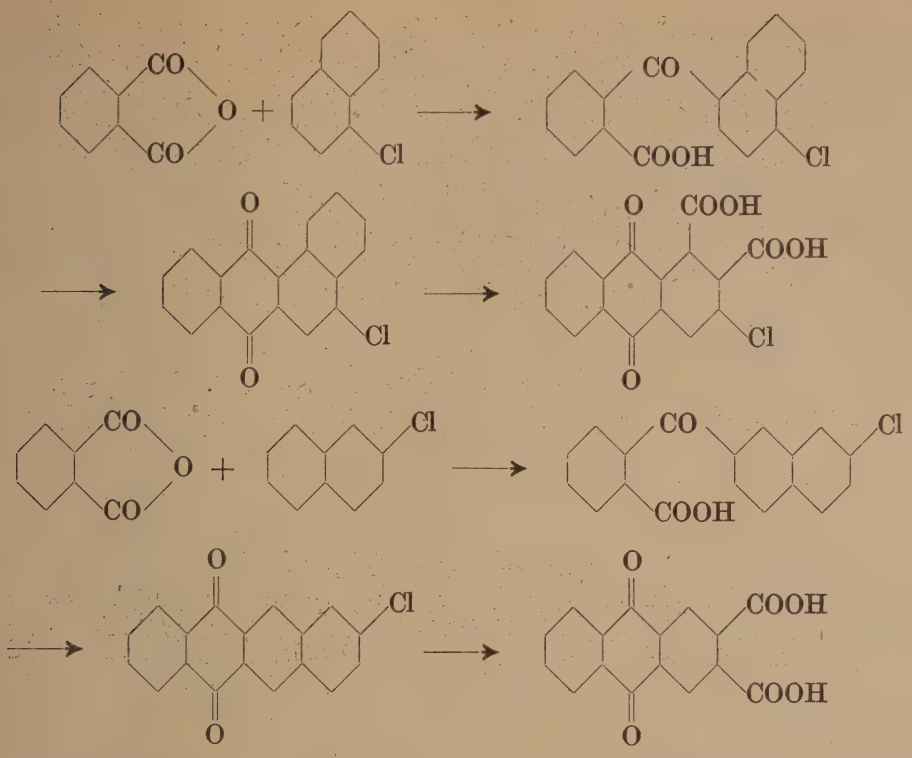


während ja die Ketonsäure aus 2-Methyl-naphthalin infolge ihrer Struktur überhaupt nicht zum Chinonringschluß befähigt ist.

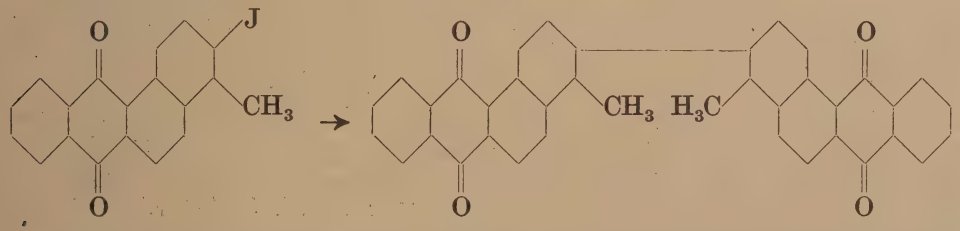
**Halogenderivate.** 1- und 2-Chlor-naphthalin konnten mit Phthalanhydrid zu zwei Chlor-naphthoyl-benzoesäuren kondensiert werden, die im Gegensatz zu den Methyl-naphthoyl-benzoesäuren beide in Chlor-benzanthrachinone überzuführen waren[1]). Wie der oxydative Abbau zu Dicarbonsäuren erweist, entsteht aus 1-Chlor-naphthalin 3-Chlor-1,2-benz-anthrachinon, aus 2-Chlor-naphthalin dagegen nicht, wie man annehmen konnte, 4-Chlor-1,2-benz-anthrachinon, sondern *Bz*-2-Chlor-2,3-benzanthrachinon[2]) (siehe nebenstehende Gruppe, S. 589 oben).

3,6-Dichlor-phthalanhydrid und Tetrachlor-phthalanhydrid können gleichfalls mit Naphthalin kondensiert werden, beim Ringschluß der Dichlor-naphthoyl-benzoesäure ist jedoch gleichzeitige Sulfierung nicht zu vermeiden, und beim Erhitzen der Tetrachlor-naphthoyl-benzoesäure tritt nur Sulfierung und kein Ringschluß ein[3]). Eine Sulfosäure des Monochlor-1,2-benz-anthrachinons wird mit Oleum leicht erhalten; bei der Kalischmelze gibt sie kein gutes Resultat[4]).

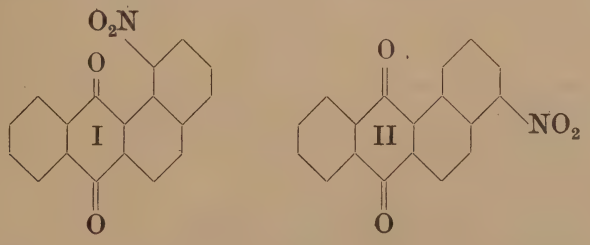
[1]) Heller, B. 45, 671 (1912). [2]) Heller, B. 46, 1497 (1913).
[3]) Graebe und Peter, A. 340, 265 (1905). [4]) Heller, B. 45, 671 (1912).



Ein Jodderivat, das *Bz*-4-Methyl-*Bz*-3-jod-1,2-benzanthrachinon wurde gelegentlich aus der Aminoverbindung (s. u.) über das Diazoniumsalz dargestellt[1]). Mit Acetanhydrid und Kupferpulver läßt sich die Jodverbindung in folgendes Diphenylderivat überführen:



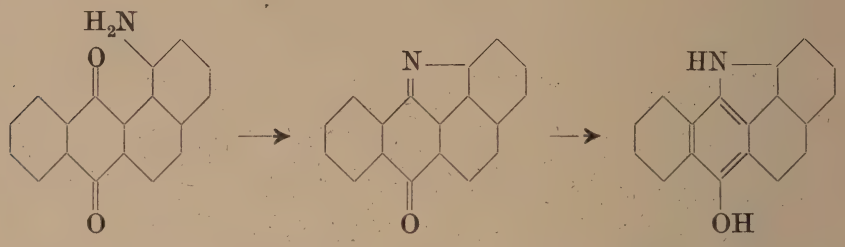
**Nitro- und Aminoderivate.** 1,2-Benzanthrachinon hat Scholl[2]) nach dem Ortonschen Verfahren, mit bei 80° entfärbter Salpetersäure in Gegenwart von Eisessig und Acetanhydrid nitriert und dabei eine Mischung von *Bz*-1- und *Bz*-4-Nitro-1,2-benzanthrachinon erhalten:



[1]) Scholl und Neuberger, M. 33, 507 (1912). [2]) Scholl, B. 44, 2370 (1911).

Nitriert man 3-Methyl-1,2-benzanthrachinon mit entfärbter Salpetersäure (D: 1,52) vorsichtig bei 0°, so entsteht nur der nach I gebaute Körper, also *Bz*-1-Nitro-3-methyl-1,2-benzanthrachinon[1]).

Bei der Reduktion mit Natriumsulfid oder Phenylhydrazin zeigen die beiden Nitrokörper I und II ein sehr verschiedenes Verhalten. Während der letztere ein (rotgefärbtes) Aminoderivat liefert, entsteht unter gleichen Bedingungen aus der ersteren über das Amin sofort das Indolanthron, das außerdem noch weiter zum O,N-Dihydro-indolanthron reduziert wird (vgl. S. 617):




3-Amino-1,2-benzanthrachinon ist aus der Chlorverbindung (s. o.) durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak darstellbar[2]). Beim Erhitzen mit Antimonpentachlorid in Nitrobenzol liefert es einen blaugrauen Küpenfarbstoff.

Um zu *Bz*-4-Methyl-*Bz*-3-amino-1,2-benzanthrachinon zu gelangen, haben Scholl und Neuberger[3]) folgenden Weg beschritten, da sich 1-Methyl-2-amino-naphthalin als der Kondensation mit Phthalanhydrid nicht zugänglich erwies: 1-Methyl-2-methoxy-naphthalin, wurde mit Phthalanhydrid zur Ketonsäure kondensiert, die Methoxygruppe wurde darauf mit Bromwasserstoff verseift, dann nach Bucherers Methode (Erhitzen mit 40%iger Ammoniumsulfitlösung und Ammoniak und schließlich Verseifung mit Natronlauge) in die Aminogruppe übergeführt, und die Aminsäure zum Schluß mit schwach rauchender Schwefelsäure bei 60° zum Amino-chinon kondensiert. Es geht nicht an, erst das Oxy-chinon herzustellen, weil in diesem der Austausch gegen die Aminogruppe nicht durchführbar ist.

**Oxyderivate.** Außer dem eben erwähnten sind anscheinend keine Oxyderivate des 1,2-Benzanthrachinons bekannt geworden. Die Methyl-methoxy-naphtoyl-benzoesäure, die im vorigen Abschnitt behandelt ist, wird durch Schwefelsäure leichter sulfiert als kondensiert und muß deshalb erst zum Phenyl-naphthyl-methanderivat reduziert werden, das sich dann unschwer kondensieren läßt. Bromwasserstoff verseift das Methoxy-chinon glatt zum *Bz*-4-Methyl-*Bz*-3-oxy-1,2-benzanthrachinon[4]).

### 2,3-Benzanthrachinon (*lin.* Benzanthrachinon, Naphthacenchinon).

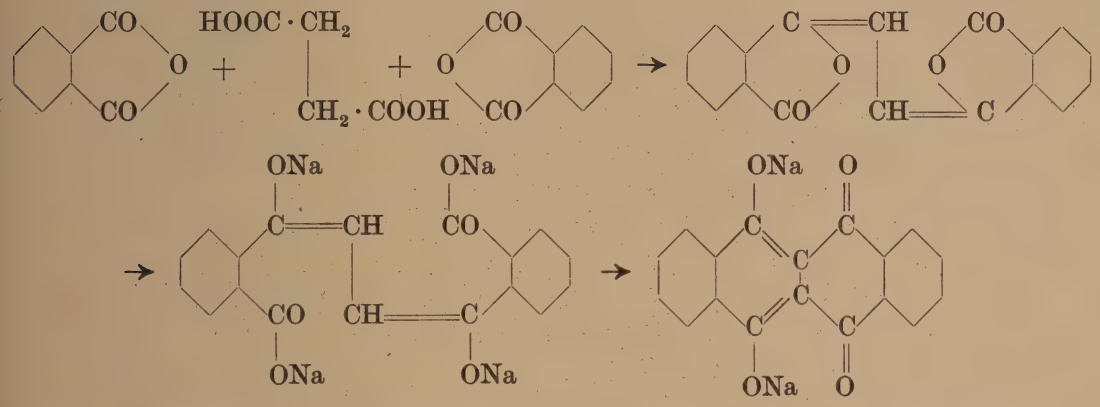
*Darstellung.*

2,3-Benzanthrachinon selbst wird bei der Oxydation von 2,3-Benzanthracen (Naphthacen) erhalten, und dieses entsteht bei der Reduktion von 1,4-Dioxy-2,3-benzanthrachinon, das seinerseits nun auf zwei ganz verschie-

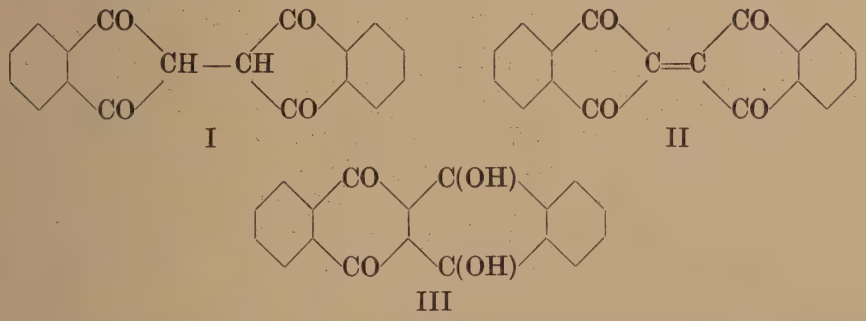
[1]) Scholl und Tritsch, M. **32**, 997 (1911).
[2]) Ciba, D.R.P. 230455 (1910); Frdl. **10**, 701.
[3]) Scholl und Neuberger, M. **33**, 507 (1912).
[4]) Scholl und Neuberger, M. **33**, 507 (1912).

denen Wegen zugänglich ist, nämlich erstens durch normale *Phthalsäuresynthese* und zweitens über das *Äthin-diphthalid* (vgl. das Schema auf S. 592).

Diese, früher als Bis-diketohydrinden betrachtete Verbindung entsteht durch Kondensation von Phthalanhydrid und Bernsteinsäure mittels Alkaliacetaten[1]). Durch Behandeln mit Kaliummethylat erfährt nun dieses Äthindiphthalid eine Umlagerung in zweierlei Sinne: zu Bis-diketohydrinden einerseits und zu sog. *Iso-äthin-diphthalid* andererseits, welches nichts weiter als 1,4-Dioxy-2,3-benzanthrachinon ist[2]). Die Bildung des letztgenannten Körpers vollzieht sich also nach dem Schema:



Es scheint, daß die von Kaufmann[3]) bei der Oxydation von Bis-diketohydrinden (I) erhaltene und von ihm als Indenigo (II) bezeichnete Verbindung mit dem Iso-äthin-diphthalid (III) von Gabriel und Leupold identisch ist[4]).



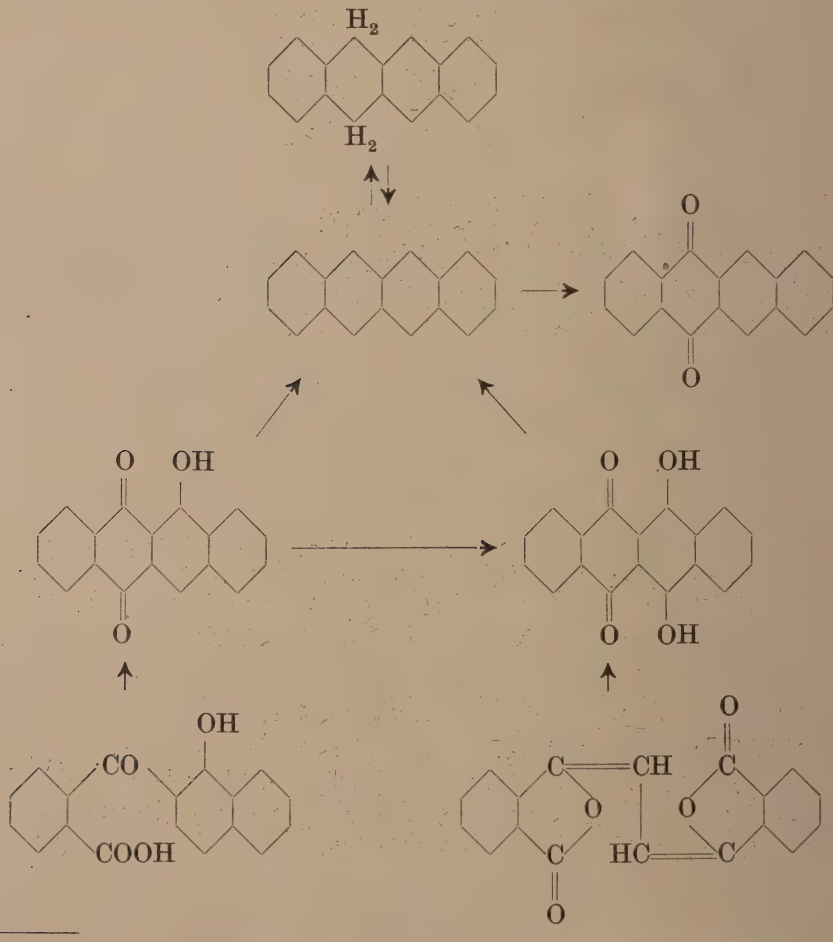
Der andere Weg, der zum Iso-äthin-diphthalid führt, ist von Deichler und Weizmann[5]) beschritten worden. Sie kondensierten Phthalanhydrid und α-Naphthol, was ihnen in der gewünschten Weise aber nur unter Zuhilfenahme von Borsäure gelang.

Mit Zinkchlorid kondensieren sich die beiden ausschließlich zu α-Naphthofluoran, mit Schwefelsäure entstehen statt dessen nur verharzte Produkte, und erst Schwefelsäure-Borsäure-Gemische oder reine Borsäure ergeben die

[1]) Gabriel und Michael, B. **10**, 1559, 2207 (1877); **11**, 1682 (1878).
[2]) Roser, B. **17**, 2744 (1884). — Nathanson, B. **26**, 2582 (1893). — Gabriel und Leupold, B. **31**, 1159 (1898). [3]) Kaufmann, B. **30**, 382 (1897).
[4]) Liebermann, B. **30**, 3137 (1897). — Gabriel und Leupold, B. **31**, 1272 (1898).
[5]) Deichler und Weizmann, B. **36**, 547 (1903). — Bayer, D.R.P. 298345 (1916); Frdl. **13**, 390.

Oxy-naphthoyl-*o*-benzoesäure bzw. gleich das 1-Oxy-2,3-benzanthrachinon. Da die Kondensation zur Ketonsäure alleinige Wirkung der Borsäure ist, kondensiert man am besten zunächst nur mit Borsäure und erzielt damit die besten Ausbeuten; die Säure wird dann durch Erhitzen mit Schwefelsäure zum Chinon kondensiert. Dieses 1-Oxy-2,3-benzanthrachinon (1-Oxy-naphthacenchinon) kann sowohl durch oxydative Kalischmelze als durch Erhitzen mit Schwefelsäure-Borsäure oder Nitrosylschwefelsäure hydroxyliert werden, und das so entstehende Dioxy-naphthacenchinon hat sich als identisch mit Iso-äthin-diphthalid erwiesen[1]) (vgl. das Schema).

Um zum 2,3-Benzanthrachinon zu gelangen, muß man nun zunächst das Mono- oder Dioxy-chinon reduzieren[2]). Wendet man die *Zinkstaubdestillation* an, so entsteht vornehmlich 2,3-Benzanthracen (Naphthacen), während die Reduktion mit *Jodwasserstoff* bis zu dessen Dihydrid führt. Beide geben bei der Oxydation mit Chromsäure das 2,3-Benzanthrachinon (Naphthacenchinon[3])). Es bestehen also folgende Zusammenhänge:



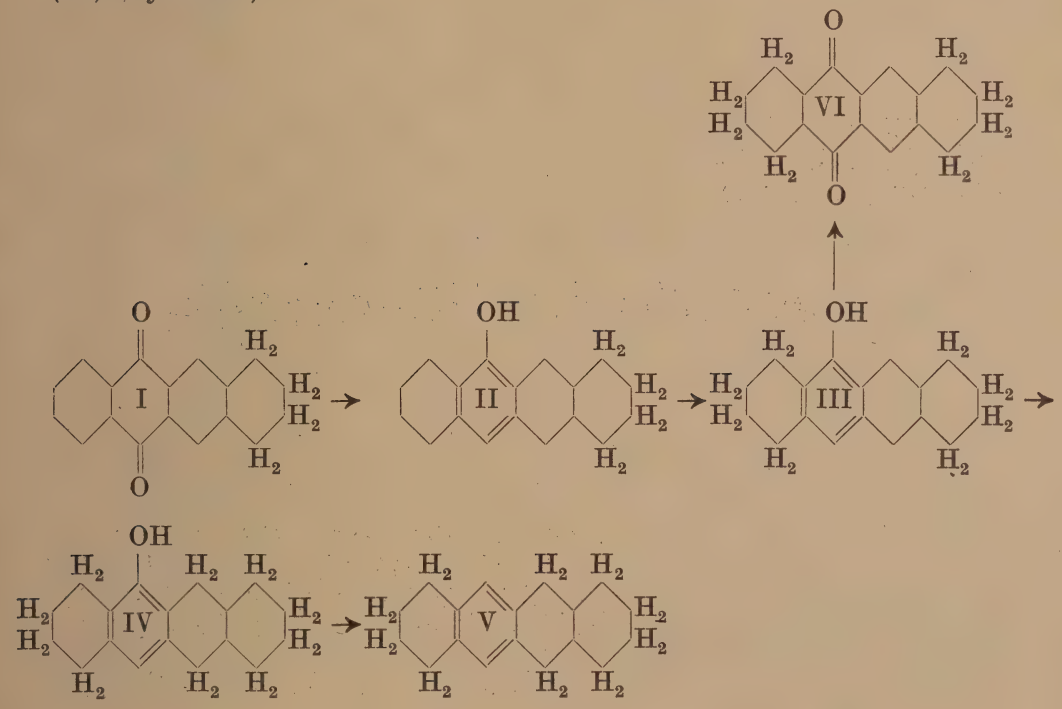

[1]) Deichler und Weizmann, B. **36**, 719 (1903); D.R.P. 138324 (1900); 138325 (1900); Frdl. **7**, 240—241.

[2]) Gabriel und Leupold, B. **31**, 1272 (1898). — Deichler und Weizmann, B. **36**, 547 (1903). [3]) Gabriel und Leupold, B. **31**, 1272 (1898).

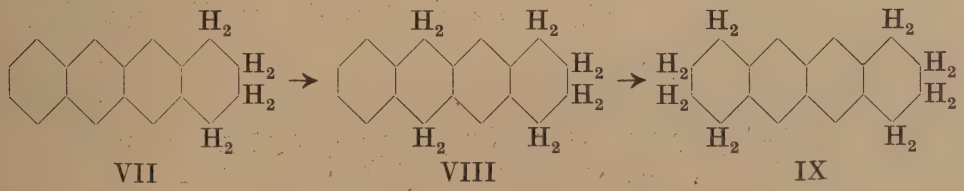
*Derivate.*

Eine ganze Reihe von Derivaten sind — vornehmlich durch Phthalsäuresynthese — besonders von Weizmann und seinen Schülern dargestellt worden.

**Hydride.** *Bz*-Tetrahydro-2,3-benzanthrachinon (I) („2,3-Tetralanthrachinon") ist aus Phthalanhydrid und Tetralin neben dem 1,2-Isomeren leicht erhältlich (vgl. S. 587). Es wird von Wasserstoff bei 180° in Gegenwart von Nickel unter Druck sehr leicht zum Anthranol (II) reduziert, dieses weiterhin hydriert zum Oktahydro-2,3-benzanthranol (III), ferner Dodekahydro-2,3-benzanthranol (IV) und schließlich Dodekahydro-2,3-benzanthracen (V). Die Verbindungen III und IV lassen sich zum Oktahydro-2,3-benzanthrachinon (VI) oxydieren[1]):



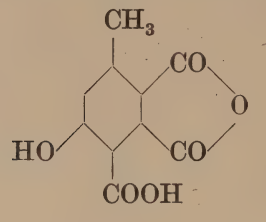

Das erstgenannte Chinon (I) kann in bekannter Weise in den Kohlenwasserstoff, *Bz*-Tetrahydro-2,3-benzanthracen (VII) („Tetralanthracen") verwandelt werden, und von diesem aus sind dann noch zwei hydrierte Kohlenwasserstoffe (VIII und IX) zugänglich, der erste durch Reduktion mit Natrium und Alkohol, der zweite durch Druckhydrierung:



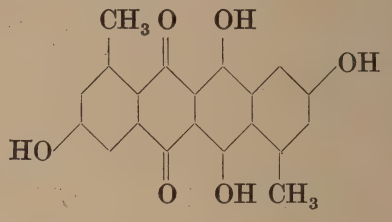

VII VIII IX

[1]) v. Braun, Bayer und Fiese, A. 459, 287 (1927).

**Oxyderivate** des 2,3-Benzanthrachinons sind ziemlich eingehend bearbeitet worden. Hier ist von dem einzigen Versuch zu berichten, nach der *Äthin-diphthalid-Methode* zu einem weiter substituierten Dioxynaphthacenchinon zu gelangen. In der Erwartung, eine zu dem Entwässerungsprodukt der Carminsäure in naher Beziehung stehende Verbindung zu erhalten, führten Liebermann und Voswinckel[1]) die Synthese mit Cochenillesäureanhydrid (I) und Bernsteinsäure bei 200° durch, wobei, wie zu erwarten, Kohlensäure abgespalten wurde und Dimethyl-dioxy-äthin-diphthalid entstand, das in der üblichen Weise in das Naphthacenchinonderivat (II) umgelagert werden konnte.




I

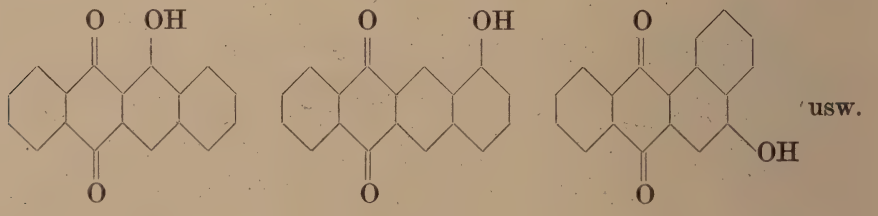



II

Dem ursprünglichen Cochenillefarbstoff steht die Verbindung noch recht fern.

Die übrigen Oxyderivate sind mit Hilfe der *Phthalsäuresynthese* gewonnen worden und zwar einerseits, indem man von hydroxylierten oder methoxylierten Phthalsäuren ausging, andererseits unter Zuhilfenahme von Oxy-naphthalinen.

Der einfachste Fall ist die bei der Darstellung der Muttersubstanz dieser Verbindungen, des Naphthacenchinons, erwähnte Kondensation von Phthalanhydrid und $\alpha$-Naphthol, bei welcher Borsäure ein vorzüglich geeignetes Kondensationsmittel in der ersten Phase der Reaktion vorstellt, können doch damit bis zu 76% an der Ketonsäure gewonnen werden. Die Kondensation zum Chinon wird mit Schwefelsäure durchgeführt. Auf Grund des Umstandes, daß bei weiterer Hydroxylierung Iso-äthin-diphthalid entsteht, kann die Entscheidung zwischen den möglichen Formeln:



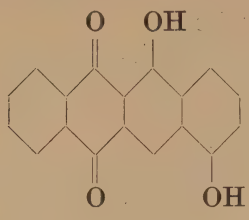

zugunsten der ersten gefällt werden[2]).

*1,4-Dioxy-2,3-benzanthrachinon* (Iso-äthin-diphthalid) wurde hinsichtlich der Möglichkeiten seiner Darstellung bereits eingehend besprochen.

---

[1]) Liebermann und Voswinckel, B. **37**, 3344 (1904).
[2]) Deichler und Weizmann, B. **36**, 547 (1903).

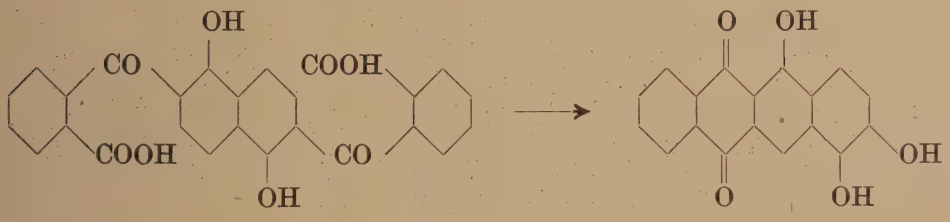
*1-Oxy-Bz-4-oxy-2,3-benzanthrachinon*:




wird aus 1,5-Dioxy-naphthalin und Phthalanhydrid erhalten[1]).

Die Konstitution der übrigen Oxy-naphthacenchinone muß mehr oder minder weitgehend offen gelassen werden. 1,5- oder 1,8-Dioxy-2,3-benzanthrachinon erhielten Weizmann und Schüler[2]) aus der 3-Methoxy-phthalsäure und $\alpha$-Naphthol nach ihrer Borsäure-Schwefelsäure-Methode, in analoger Weise das 1,6- oder 1,7-Dioxyderivat aus 4-Oxy-phthalsäure und $\alpha$-Naphthol.

Wenn 1,5-Dioxy-naphthalin mit zwei Molen Phthalanhydrid in Reaktion gebracht wird, so tritt in jeden Kern des Naphthalins ein Phthaloylsäurerest, aber die entstehende Ketonsäure läßt sich nicht etwa zu einem Dichinon kondensieren, das aus einem System von 6 linear anellierten Benzolkernen besteht. Die eine Phthaloylsäuregruppe wird vielmehr abgespalten und es scheint an ihre Stelle eine Hydroxylgruppe zu treten, so daß vielleicht ein 1-Oxy-*Bz*-3,4-dioxy-2,3-benzanthrachinon entsteht[3]):




Weitere Methoden zur Einführung von Hydroxylgruppen sind: *direkte Hydroxylierung* und der *Ersatz von Aminogruppen, Sulfogruppen oder Halogenen.* Der Darstellung des 1,4-Dioxy-2,3-benzanthrachinons durch Hydroxylierung von 1-Oxy-2,3-benzanthrachinon vermittels oxydativer Kalischmelze, Nitrosylschwefelsäure oder Oleum + Borsäure wurde schon gedacht[4]).

Ein Trioxyderivat, vielleicht 1,4-Dioxy-*Bz*-2-oxy-2,3-benzanthrachinon entstand bei der Kalischmelze der durch Sulfieren von 1-Oxy-4-amino-2,3-benzanthrachinon erhältlichen Sulfosäure[5]), vielleicht dasselbe aus einer 1,4-Dioxy-2,3-benzanthrachinon-sulfosäure[6]).

Nicht immer aber muß es sich um einen direkten Austausch der Sulfogruppe gegen die Hydroxylgruppe handeln; das Auftreten von etwas 1-Oxy-2,3-benzanthrachinon neben 1,4-Dioxy-2,3-benzanthrachinon bei der Kali-

[1]) Bentley, Friedl, Thomas und Weizmann, Soc. **91**, 411, 1588 (1907).
[2]) Bentley, Friedl, Thomas und Weizmann, Soc. **91**, 411 (1907).
[3]) Bentley, Friedl und Weizmann, Soc. **91**, 1588 (1907).
[4]) Deichler und Weizmann, B. **36**, 719 (1903).
[5]) Bentley, Friedl, Thomas und Weizmann, Soc. **91**, 411 (1907).
[6]) Deichler und Weizmann, B. **36**, 719 (1903).

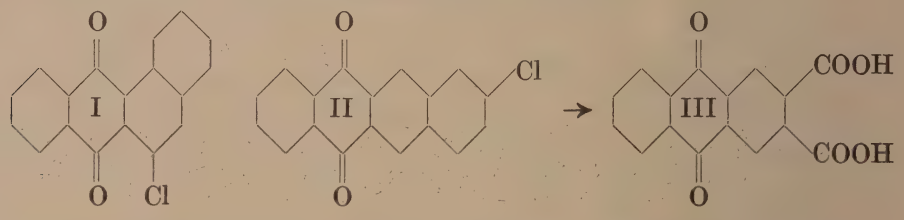
schmelze der 1-Oxy-2,3-benzanthrachinon-sulfosäure macht vielmehr wahrscheinlich, daß es sich um eine intermediäre Abspaltung der Sulfogruppe und weiterhin um einfache Hydroxylierung bei der Kalischmelze handelt; es kann deshalb auch aus der Konstitution der entstandenen Oxyverbindungen kein Schluß auf die Struktur der Sulfosäuren gezogen werden[1]).

Der Ersatz von Aminogruppen durch Hydroxyle wird am sichersten natürlich durch Verkochen der Diazoniumsalze bewirkt, doch kann gelegentlich auch eine Aminogruppe bei der Kalischmelze durch ein Hydroxyl verdrängt werden.

**Halogen- und Halogen-oxyderivate.** *1-Chlor-2,3-benzanthrachinon* wurde durch Kondensation der entsprechenden Oxy-ketonsäure mittels *Phosphorpentachlorid* erhalten. Beim Behandeln mit Brom nimmt die Oxy-ketonsäure ein Atom Brom auf und wird dann durch Phosphorpentachlorid in ein (nicht rein erhaltenes) Chlor-brom-naphthacenchinon übergeführt[2]).

*1,4-Dichlor-2,3-benzanthrachinon* kann sehr leicht aus Iso-äthin-diphthalid und Phosphorpentachlorid gewonnen werden[3]).

Aus der Kondensation von 2-Chlor-naphthalin mit Phthalanhydrid geht eine Chlor-naphthoyl-benzoesäure hervor, die beim Erhitzen mit Schwefelsäure *Bz-2-Chlor-2,3-benzanthrachinon* (II) liefert. Daß dem Chinon diese Struktur und nicht die eines 4-Chlor-1,2-benzanthrachinons (I) zukommt, läßt sich durch Aboxydation des Pfröpflings beweisen, wobei nämlich eine chlorfreie Anthrachinon-2,3-dicarbonsäure (III) entsteht[4]):




Oxy-naphthacenchinone werden nur schwer *halogeniert*; so muß z. B. 1-Oxy-2,3-benzanthrachinon bei ca. 300° mit Chlor behandelt werden, um in ein Monochlorderivat verwandelt zu werden[5]). Leichter sind die Oxy-naphthoyl-benzoesäuren, die Vorstufen der Chinone, zu halogenieren[6]); es liegt aber dann die Gefahr vor, daß beim Schließen des Ringes durch Erhitzen mit Schwefelsäure das Halogen durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird. Dies gilt ganz besonders von Bromatomen, während es bei Chlorderivaten viel leichter ist, das Chlor-oxy-naphthacenchinon zu erhalten.

So gelingt es zwar, 1-Oxy-brom-2,3-benzanthrachinon aus der Ketonsäure darzustellen[7]) — die Säure wird durch Bromieren der Oxy-ketonsäure erhalten —, doch gaben die durch Bromieren der Kondensate aus α-Naphthol

---

[1]) Deichler und Weizmann, D.R.P. 138324 (1900); Frdl. **7**, 240; **B. 36**, 719 (1903). [2]) Orchardson und Weizmann, Soc. **89**, 115 (1906).

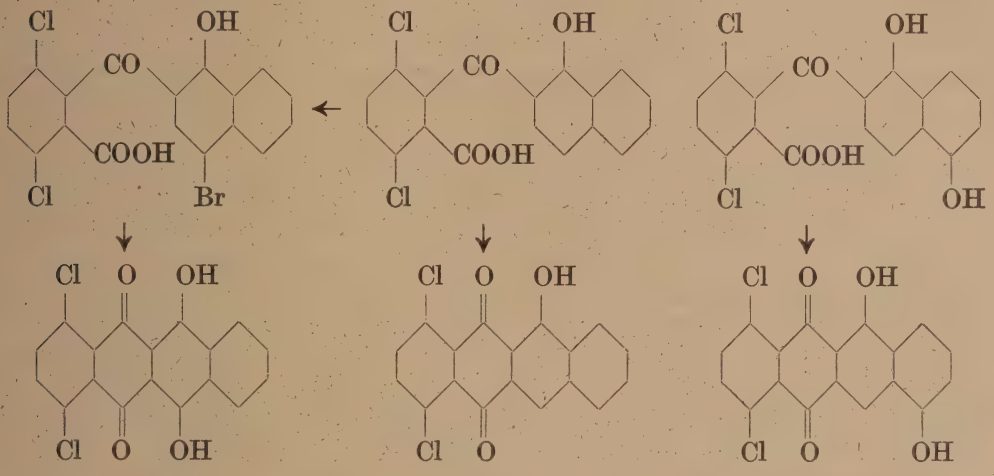
[3]) Gabriel und Leupold, **B. 31**, 1272 (1898).

[4]) Heller, **B. 45**, 671 (1912); **46**, 1497 (1913).

[5]) Bentley, Friedl, Thomas und Weizmann, Soc. **91**, 411 (1907).

[6]) Orchardson und Weizmann, Soc. **89**, 115 (1906). — Geigy, D.R.P. 226230 (1909); Frdl. **10**, 582. [7]) Orchardson und Weizmann, Soc. **89**, 115 (1906).

und 3,6-Dichlor-phthalanhydrid bzw. Tetrachlor-phthalanhydrid entstehenden Säuren zwar chlorhaltige, aber bromfreie Chinone. Die nicht bromierten Säuren, zu denen noch eine solche aus 3,6-Dichlor-phthalanhydrid und 1,5-Dioxy-naphthalin zuzufügen wäre, lieferten ohne Halogenverlust Chlor-oxychinone[1]). Einige Beispiele:




Auch 1-Oxy-4-chlor-2,3-benzanthrachinon kann ohne weiteres aus der Ketonsäure mit Schwefelsäure erhalten werden[2]).

**Nitro- und Nitro-oxyderivate.** Eine durch Nitrieren von 2,3-Benzanthrachinon erhaltene Mononitroverbindung beschreiben Gabriel und Leupold[3]) flüchtig, ohne ihre Konstitution zu bestimmen.

Die Nitrierung des 1-Oxy-2,3-benzanthrachinons mit Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur liefert unter milderen Bedingungen vornehmlich ein Mononitroderivat und zwar *1-Oxy-4-nitro-2,3-benzanthrachinon*, wie aus der Überführbarkeit in Iso-äthin-diphthalid hervorgeht; unter kräftigeren Bedingungen oder mit Salpeterschwefelsäure in Gegenwart von Borsäure überwiegend ein Dinitroderivat[4]). Immerhin bilden sich stets Gemische, und die beiden Verbindungen sind, weil schwer voneinander zu trennen, noch nicht in reinem Zustande erhalten worden.

1,4-Dioxy-2,3-benzanthrachinon (Iso-äthin-diphthalid) ist bedeutend schwerer zu nitrieren, weil Salpetersäure sehr leicht oxydierend wirkt (s. S. 598), jedoch soll sich nach Deichler und Weizmann[5]) mit nitrosen Dämpfen in konzentrierter schwefelsaurer Lösung ein Dinitroderivat gewinnen lassen.

**Amino- und Amino-oxyderivate.** *1-Amino-2,3-benzanthrachinon* entsteht aus 1-Oxy-2,3-benzanthrachinon durch *Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak*[6])

---

[1]) Harrop, Norris und Weizmann, Soc. **95**, 279 (1909).
[2]) Geigy, D.R.P. 226230 (1909); Frdl. **10**, 582.
[3]) Gabriel und Leupold, B. **31**, 1272 (1898).
[4]) Deichler und Weizmann, B. **36**, 2326 (1903). — Bentley, Friedl, Thomas und Weizmann, Soc. **91**, 411 (1907).
[5]) Deichler und Weizmann, B. **36**, 2326 (1903). — Vgl. Gabriel und Leupold, B. **31**, 1272 (1898).
[6]) Bentley, Friedl, Thomas und Weizmann, Soc. **91**, 411 (1907).

auf 200°, und die alkaliunechten Oxy-2,3-benzanthrachinon-sulfosäuren sind durch Erhitzen mit Ammoniak in alkaliechte Amino-sulfosäuren überzuführen[1]). Arylaminoderivate des Naphthacenchinons können leicht nach der in der Anthrachinonchemie so vielfach anwendbaren Methode des *Erhitzens von Halogenderivaten mit Arylaminen* gewonnen werden (vgl. S. 423ff.). Äußerst leicht geht dieser Umsatz bei der Darstellung von 1,4-Dianilido-2,3-benzanthrachinon aus der Dichlorverbindung vonstatten[2]). Wie in diesem Falle, so handelt es sich auch in allen andern bisher beschriebenen Fällen lediglich um den Ersatz $\alpha$-ständiger Halogenatome, so bei der Darstellung des 1-Anilido- und des 1-Anilido-4-oxy-2,3-benzanthrachinons[3]).

Andere Wege zur Einführung von Aminogruppen sind: die Darstellung von Azoverbindungen durch Kuppeln mit Benzoldiazoniumsalzen mit darauffolgender *Reduktion der Azofarbstoffe*; ferner natürlich die *Reduktion von Nitrogruppen*. Diese Reduktion kann sowohl bei den Nitro-chinonen als auch vor dem Ringschluß, also bei den Nitro-naphthoyl-benzoesäuren geschehen; ein Gleiches gilt von der Kupplung und Reduktion der Azofarbstoffe.

Erwähnt sei die Leichtigkeit, mit der 1-Oxy-4-amino-2,3-benzanthrachinon aus der Ketonsäure (dargestellt durch Kupplung und Reduktion) entsteht: dazu genügt Erhitzen in Nitrobenzol auch in Abwesenheit eines Kondensationsmittels[4]). Es ist auch 3-Nitro-phthalsäure zur Darstellung eines 1-Oxy-5 oder 8-amino-2,3-benzanthrachinons auf dem Wege: Nitro-oxy-naphthoyl-benzoesäure → Amino-oxy-naphthoyl-benzoesäure → Chinon herangezogen worden, es wurden jedoch nur minimale Ausbeuten erzielt[5]).

Einige Amino-oxy-naphthacenchinone sind durch Reduktion der Nitro-oxy-chinone mit Alkalistannit erhalten worden, meist aber wohl in unreinem Zustande[6]).

**Oxy-sulfosäuren.** Diese entstehen oftmals während der Kondensation der Naphthoyl-benzoesäuren zu den Chinonen[7]), besonders bei Verwendung rauchender Schwefelsäure, sie können aber auch in der Weise gewonnen werden, daß man von vornherein von Naphthol-sulfosäuren, z. B. von 1-Naphthol-4,5- oder 8-sulfosäure ausgeht[8]). Die Sulfogruppen scheinen die Kondensation durchaus nicht zu stören.

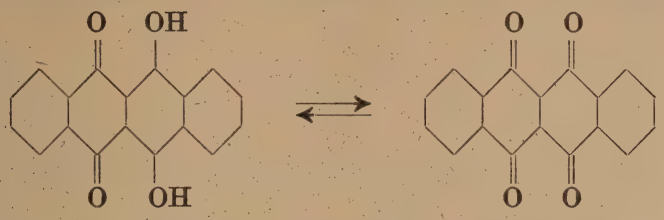
**2,3-Benzanthradichinon-(1,4,9,10)** (*lin.*-Benzanthradichinon, Naphthacendichinon).

*Darstellung.*

Das Dichinon kann durch *Oxydation des 1,4-Dioxy-2,3-benzanthrachinons* mit Salpetersäure erhalten werden; Nitrierung findet dabei nicht statt[9]). Es ist eine hellgelbe, sublimierbare Substanz. Jodwasser-

[1]) Geigy, D.R.P. 233779 (1910); Frdl. **10**, 620.
[2]) Gabriel und Leupold, B. **31**,1272 (1898).
[3]) Orchardson und Weizmann, Soc. **89**, 115 (1906). — Bentley, Friedl, Thomas und Weizmann, Soc. **91**, 411 (1907).
[4]) Bentley, Friedl, Thomas und Weizmann, Soc. **91**, 411 (1907). — The Clayton Aniline Co. Ltd., D.R.P. 183629 (1905); Frdl. **8**, 379.
[5]) Bentley, Friedl und Weizmann, Soc. **91**, 1588 (1907).
[6]) Deichler und Weizmann, B. **36**, 2326 (1903).
[7]) Deichler und Weizmann, B. **36**, 719 (1903).
[8]) Deichler und Weizmann, D.R.P. 134985 (1900); Frdl. **6**, 426.
[9]) Gabriel und Leupold, B. **31**, 1272 (1898).

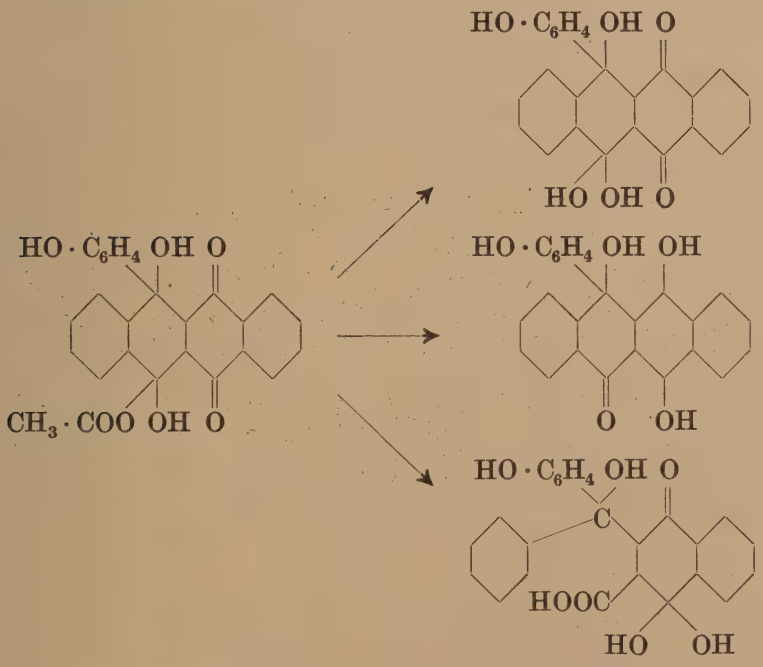
stoff[1]), Ammoniumsulfid oder Ferrosalze[2]) reduzieren äußerst leicht wieder zu Iso-äthin-diphthalid, dem einseitigen Hydrochinon des Dichinons:



Erhitzt man das Dichinon mit schwach rauchender Schwefelsäure und gießt dann in Wasser, so erhält man ein Trioxy-2,3-benzanthrachinon, das also durch Addition von Wasser an das Dichinon entstanden ist[3]).

*Reaktionen.*

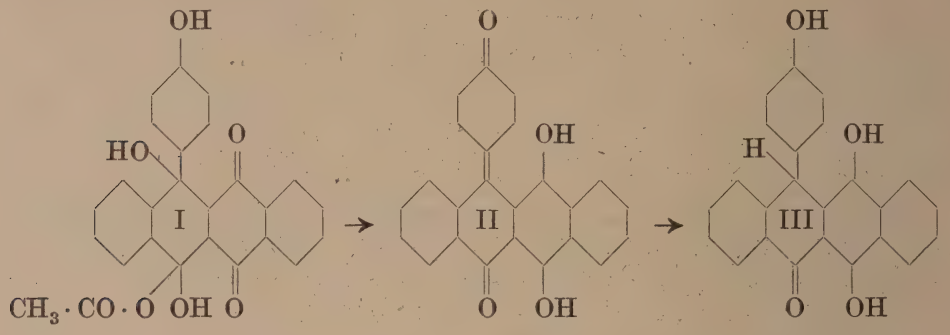
Das Dichinon zeigt einige interessante Reaktionen. Besonders unter der Einwirkung von Phenol offenbart sich eine starke Neigung des Dichinons zur Bildung von *Ketonhydraten*[4]). So bildet es mit Phenol und Eisessig *p*-Oxyphenyl-dioxy-acetoxy-dihydro-naphthacenchinon (I), welches bei alkalischer Spaltung drei verschiedene Körper liefert. Der eine unter ihnen entsteht durch Sprengung eines Benzolkernes.



Wirken Phenol, Eisessig und Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf das Dichinon, so spaltet obiges Produkt (I) Eisessig und Wasser ab und nimmt

[1]) Gabriel und Leupold, B. **31**, 1272 (1898).
[2]) Deichler und Weizmann, B. **36**, 719 (1903).
[3]) Deichler und Weizmann, B. **36**, 719 (1903).
[4]) Voswinckel, B. **42**, 458 (1909).

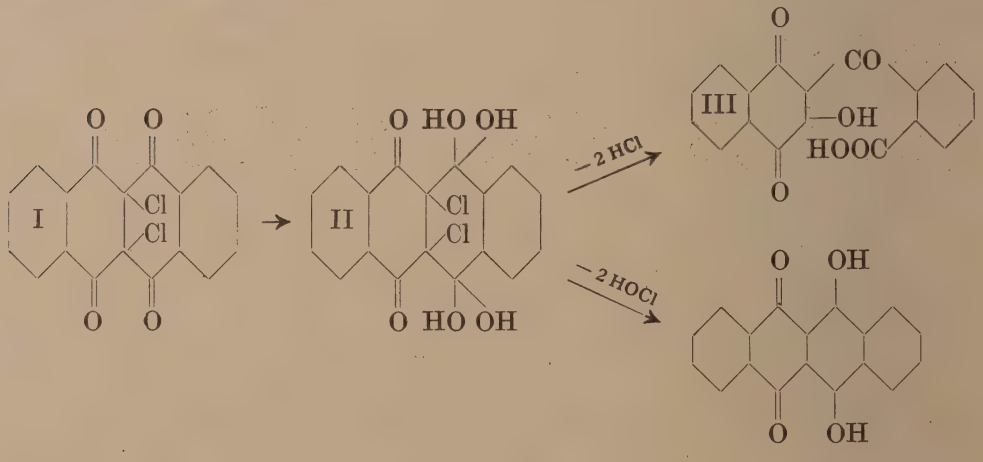
gleichzeitig 2 Atome Wasserstoff auf; es entsteht so ein Pheno-dioxy-naphthacen-dichinon (II), das zu einem Oxyphenyl-dioxy-dihydro-naphthacen-keton (III) reduzierbar ist[1]):




Auch unter der Einwirkung von Resorcin und Eisessig findet eine Reaktion mit dem Dichinon statt; hierbei kommt es aber nur zu einer Addition des Resorcins, während der Eisessig nicht in Reaktion tritt.

Es scheint, daß Naphthacen-dichinon und Dioxy-naphthacenchinon (Iso-äthin-diphthalid) sich zu einem (fast schwarz gefärbten) *Chinhydron* vereinigen können[2]).

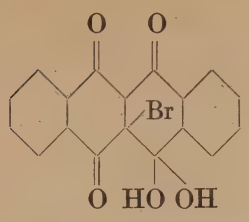
*Chlor* addiert sich an das Dichinon unter Bildung eines farblosen Dichlorids (I), das beim Erhitzen mit Natronlauge in der Hauptsache eine Säure, vielleicht (III), daneben aber auch Iso-äthin-diphthalid (IV) liefert[3]). Für die Entstehung der beiden Verbindungen (III und IV) bietet sich als einfachste Erklärung wohl folgende, bei der zunächst Hydratisierung zum Ketonhydrat angenommen wird:




*Brom* liefert mit dem Dichinon ein wohl wie folgt zu formulierendes Ketonhydrat:

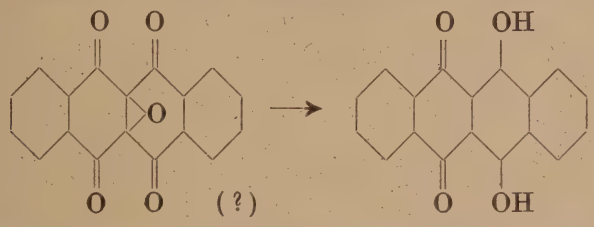
---

[1]) Voswinckel und de Weerth, B. **42**, 4648 (1909).
[2]) Voswinckel, B. **42**, 458 (1909).
[3]) Voswinckel, B. **38**, 4015 (1905).




das sich im Gegensatz zu dem Dichlorid durch Kochen mit Natriumacetat in Eisessig glatt in Iso-äthin-diphthalid überführen läßt, ohne daß dabei eine Aufspaltung erfolgt. Diese ist jedoch wiederum durch Natronlauge zu bewirken, scheint aber eine andere Säure als das Dichlorid zu liefern.

Mit Chlorkalk scheint aus dem Dichinon eine oxydartige Verbindung zu entstehen, die glatt zu Dioxy-naphthacenchinon reduzierbar ist[1]):




Im übrigen ist zu sagen, daß die Konstitution vieler der hier besprochenen aus dem Dichinon erhältlichen Verbindungen keineswegs sichersteht, sondern nur auf Vermutungen gegründet ist.

**1,2,5,6-Dibenzanthrachinon** (*trans-bisang.* Dibenzanthrachinon, Dinaphthanthrachinon).

Wenn man *o*-Nitrobenzaldehyd mit *p*-Phenylen-diessigsäure kondensiert und die entstehende Di(*o*-nitrobenzal)-*p*-phenylen-diessigsäure reduziert, diazotiert, und das Diazoniumsalz mit Kupferpulver behandelt, so findet doppelseitiger Ringschluß in den beiden möglichen Richtungen statt, nämlich einmal unter Bildung des Anthracenderivates (I), das andere Mal unter Bildung des Phenanthrenderivates (II). Durch Abspaltung von Kohlensäure entstehen aus den Dicarbonsäuren die Kohlenwasserstoffe (III) und (IV), von denen das *1,2,5,6-Dibenzanthracen* (III) mit Bichromat in Eisessig zum *1,2,5,6-Dibenzanthrachinon* oxydiert werden kann[2]), siehe umstehendes Schema.

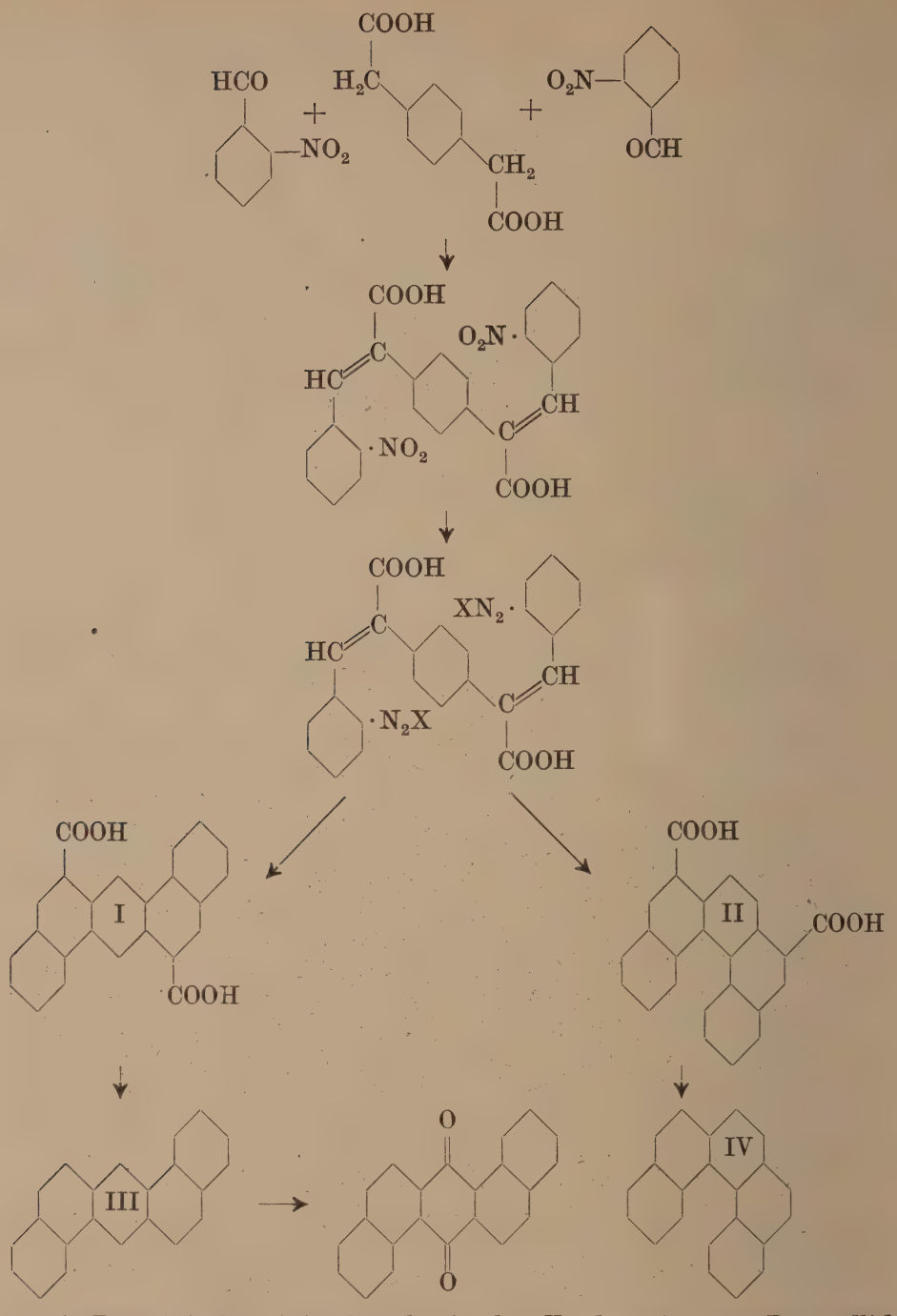
Dieses Chinon bildet eine rote Küpe; über seine färberischen Eigenschaften finden sich indessen keine Angaben. Auch Derivate des Chinons sind noch nicht dargestellt worden.

Der Kohlenwasserstoff (III) bildet ein orangegefärbtes Pikrat.

**2,3,6,7-Dibenzanthrachinon** [*lin.* Dibenzanthrachinon, Dinaphthanthrachinon].
**2,3,6,7-Dibenzanthradichinon-(1,4,5,8)** [2,3-Phthaloyl-anthrachinon].
**2,3,6,7-Dibenzanthratrichinon-(1,4,5,8,9,10).**

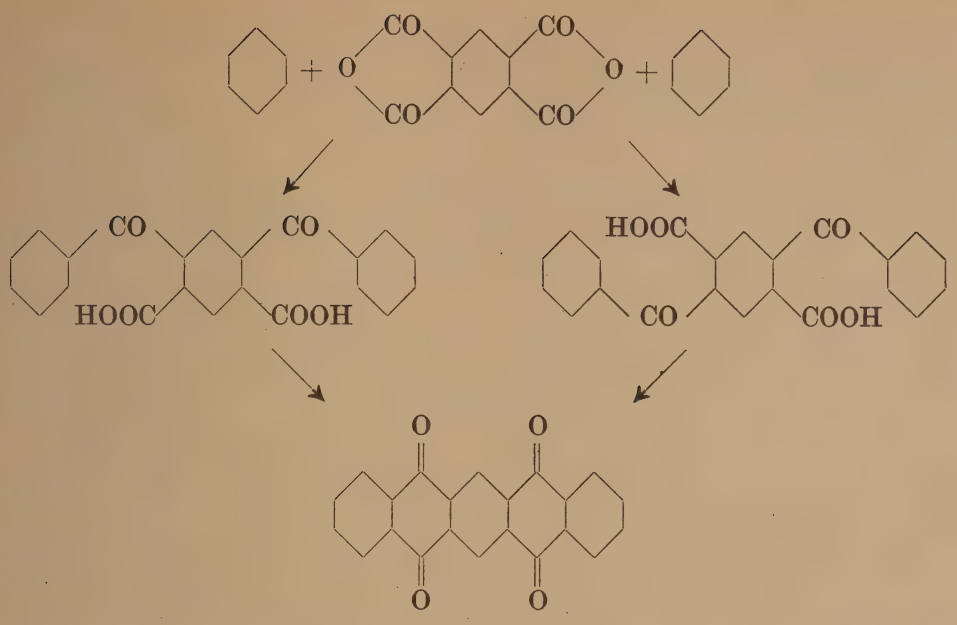
Der Weg zum linearen Dibenzanthrachinon führt über das synthetisch auf verschiedene Weisen zugängliche **symm. Dichinon,** das auch in seinen Derivaten am eingehendsten studierte Chinon dieser Gruppe.

[1]) Voswinckel, B. **38**, 4015 (1905).
[2]) Weitzenböck und Klingler, M. **39**, 315 (1918).

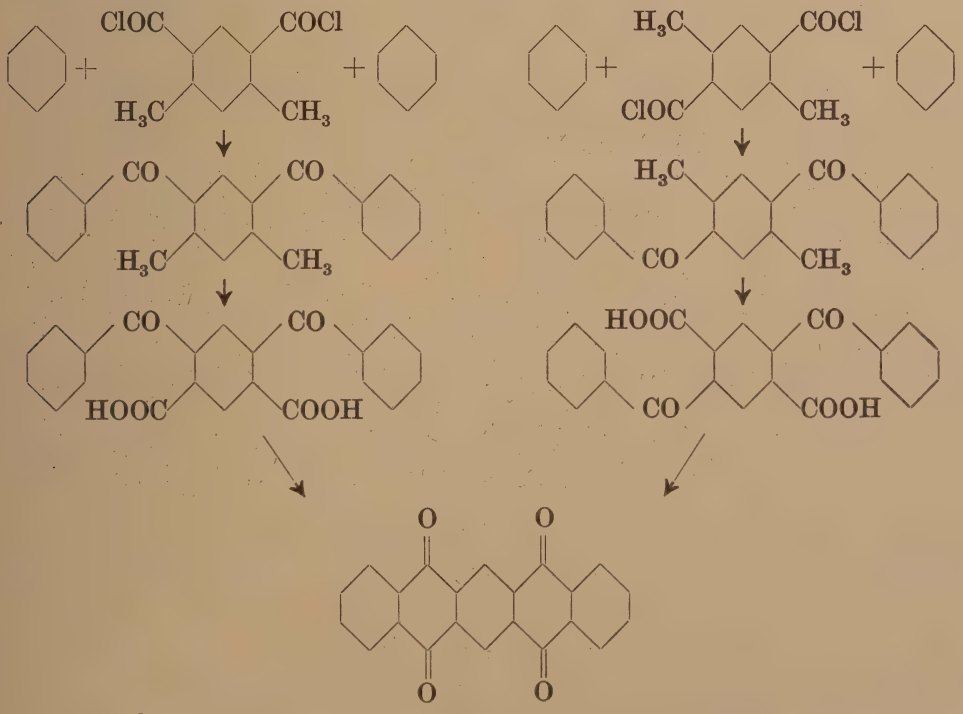



**1.** Der einfachste Weg besteht in der *Kondensation von Pyromellithsäure-anhydrid mit Benzol*, die zunächst zwei isomere Ketonsäure liefert, welche aber beide in dasselbe, einheitliche Dibenzanthradichinon überzuführen sind (Methode von Philippi[1]).

[1]) Philippi, M. 32, 631 (1911).

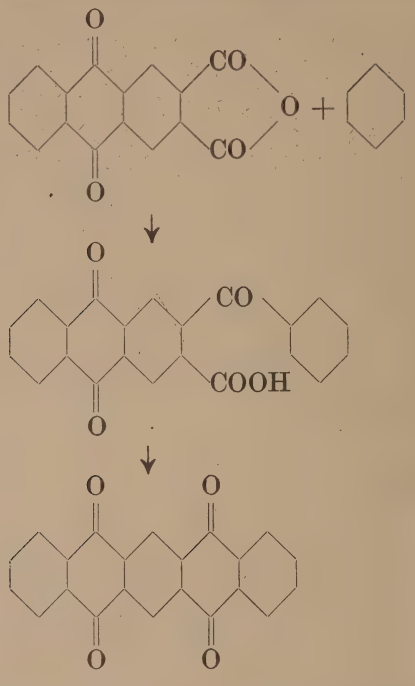


2. Man kann ferner die beiden genannten Ketonsäuren, aus denen unter Ringschluß das Dichinon resultiert, auch in der Weise darstellen, daß man die *Chloride der α- und β-Cumidinsäure mit Benzol kondensiert* und die Methylgruppen in den Ketonen durch Erhitzen mit Salpetersäure zu Carboxylgruppen oxydiert (Methode von Diesbach[1]):

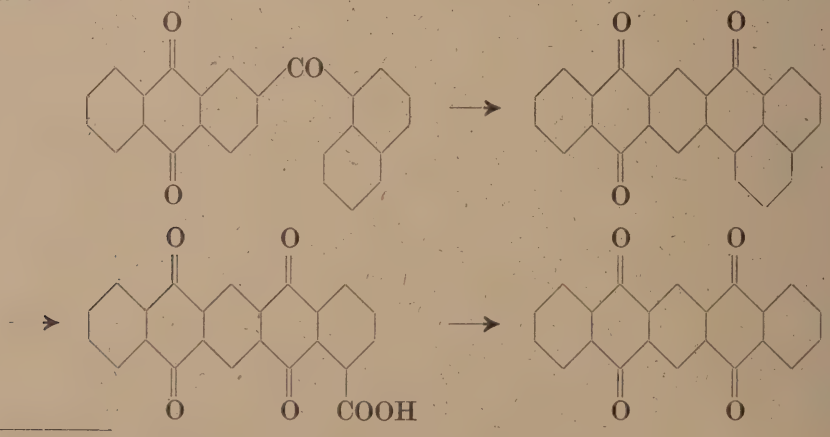


[1]) Diesbach, Helv. 6, 539 (1923).

3. Schließlich kann man auch das *Anhydrid der Anthrachinon-2,3-dicarbonsäure mit Benzol kondensieren* und die Ketonsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure in das Dichinon überführen (Methode von Fairbourne[1]):




4. Auf ganz anderem Wege sind Scholl und Seer[2]) zu dem Dichinon gelangt. Sie unterwarfen 2-Anthrachinonyl-1-naphthyl-keton (aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und Naphthalin) der Einwirkung von Aluminiumchlorid und verknüpften dadurch den Anthrachinon- und den Naphthalinkern derart, daß 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthron entstand. Dieses läßt sich mit Chromsäure zu 2,3-Phthaloyl-anthrachinon-5-carbonsäure abbauen, aus der beim Sublimieren unter Kohlensäureabspaltung das Dichinon selbst entsteht:




[1]) Fairbourne, Soc. 119, 1573 (1921).
[2]) Scholl und Seer, A. 394, 120, 158 (1912).

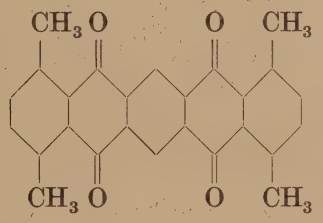
**Derivate des Dichinons** sind nicht ganz einfach zu erhalten. Eine *direkte Substitution* ist wenig aussichtsreich, weil die entstehenden Produkte uneinheitlich sind. Ein derartiges Dibromderivat, ein Dinitroderivat und eine Disulfosäure haben Philippi und Seka[1]) durch Bromierung, Nitrierung und Sulfierung erhalten.

Es bietet jedoch auch die *synthetische Darstellung* von Derivaten Schwierigkeiten, die zum Teil darin begründet sind, daß Substituenten in den erforderlichen Ketonsäuren oftmals die Kondensation zum Chinon völlig verhindern.

So können nach der Philippischen Methode wohl Tetralin und Dekalin mit Pyromellithsäureanhydrid kondensiert werden, keine der beiden Ketonsäuren läßt sich aber in ein Chinon überführen. Nur mit Tetralin kondensiert sich übrigens das Anhydrid zweiseitig[2]).

Auch mit Anisol und *o*-Xylol ist wohl Kondensation des Pyromellithsäureanhydrids zu Naphthoyl-benzoesäuren, aber kaum eine Kondensation zu Dichinonderivaten praktisch durchführbar. Dies gelingt gut nur mit *p*-Xylol und allenfalls mit Brombenzol[3]). Philippis Ansicht, daß von den Biderivaten des Benzols nur *p*-Derivate geeignete Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Derivaten des Dichinons wären, bedarf insofern einer Korrektur, als unter geeigneten Bedingungen (90—92%ige Schwefelsäure bei hoher Temperatur, ca. 200°) auch die Ketonsäure, die z. B. aus *o*-Chlortoluol erhalten wird, in ein Chinonderivat überzuführen ist. Ein gleiches haben Diesbach und Schmidt[4]) für die Kondensate aus Pyromellithsäureanhydrid mit Toluol und *p*-Chlor-toluol gezeigt.

*p*-Xylol muß naturgemäß schließlich zu einem Tetramethyl-2,3,6,7-dibenzanthradichinon führen:



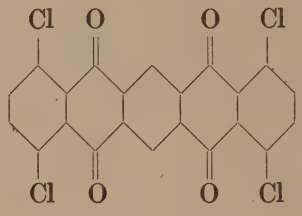
welches mit Salpetersäure zur Tetracarbonsäure oxydiert werden kann. Das Tetramethylderivat läßt sich nicht verküpen; die Tetracarbonsäure gibt hingegen eine rote Küpe. Diese Tatsachen liefern eine Bestätigung für die von Seer[5]) aufgefundene Regelmäßigkeit, daß Methylgruppen in *peri*-Stellung zu Anthrachinoncarbonylen deren Verküpung verhindern, während eine Hinderung bei den entsprechenden Carbonsäuren nicht zu beobachten ist.

Die Diesbachsche Methode ist zur Darstellung von Derivaten des Dichinons wenig geeignet, weil die bei dieser Methode erforderliche Oxydation bei beiden Methylgruppen zu Carboxylgruppen mit Salpetersäure bei hoher

---

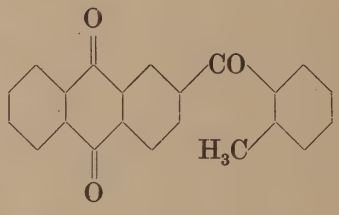
[1]) Philippi und Seka, M. **43**, 621 (1922); **45**, 261 (1924).
[2]) Philippi und Seka, M. **45**, 261 (1924).
[3]) Philippi und Auslaender, M. **42**, 1 (1921). — Philippi und Seka, M. **43**, 621 (1922). [4]) Diesbach und Schmidt, Helv. **7**, 644 (1924).
[5]) Seer, M. **31**, 379 (1910); **33**, 535 (1912); **34**, 579 (1913).

Temperatur auch viele Substituenten wie weitere Methylgruppen oder Hydroxyle angreifen würde. Eine Variante der Methode, in der Oxydation mit Brom in Nitrobenzollösung bei hoher Temperatur bestehend, erwies sich als von sehr beschränkter Anwendungsmöglichkeit[1]). Das Tetrachlorderivat:




konnte jedoch so erhalten werden.

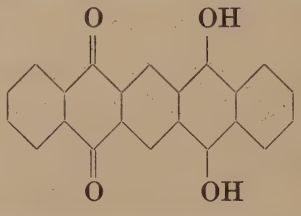
Leider ist es auch nicht möglich, nach der Elbsschen Methode (vgl. S. 69, 249) zunächst Derivate des 2,3,6,7-Dibenzanthracens zu machen. Die Ketone vom Typus




widersetzen sich der Kondensation, wenn Substituenten zugegen sind[2]).

Derivate des Dichinons, welche den *Substituenten im Mittelkern* tragen, scheinen ohne weiteres herstellbar zu sein, sofern nicht die Beschaffung des Ausgangsmaterials, der substituierten Pyromellithsäure oder Cumidinsäure Schwierigkeiten macht. W. H. Mills und M. Mills[3]) haben so das 9-Methyl-2,3,6,7-dibenzanthradichinon-(1,4,5,8) und Diesbach und Chardonnes[4]) das analog gebaute Nitroderivat synthetisiert.

Zu erwähnen ist noch das einseitige *Hydrochinon* des Dichinons:

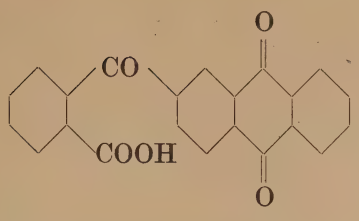



das bei der Verküpung entsteht und auch durch Zinkstaubdestillation aus dem Dichinon zu erhalten ist. Es ist braunrot gefärbt und sublimierbar[5]).

Diesbach und Chardonnes[6]) haben es übrigens auch bei der Kondensation der Ketonsäure:

---

[1]) Diesbach und Strebel, Helv. 8, 556 (1925).
[2]) Diesbach und Strebel, Helv. 8, 556 (1925).
[3]) W. H. Mills und M. Mills, Soc. 101, 2194 (1912).
[4]) Diesbach und Chardonnes, Helv. 7, 614 (1924).
[5]) Philippi, M. 34, 705 (1913).
[6]) Diesbach und Chardonnes, Helv. 7, 609 (1924).




mit Oleum und Borsäure an Stelle des zu erwartenden Dichinons erhalten.

Bedeutend geringer als von dem symmetrischen Dichinon und seinen Derivaten sind unsere Kenntnisse von dem Monochinon, einem unsymmetrischen Dichinon und dem Trichinon des *lin.* Dibenzanthracens.

Um das **Monochinon** zu erhalten, muß man das Dichinon zunächst reduzieren. W. H. Mills und M. Mills[1]), welche diese Reduktion zuerst mit Jodwasserstoff und Phosphor ausgeführt haben, geben an, zwei isomere Tetrahydride des Stammkohlenwasserstoffes erhalten zu haben, mit Zink und Alkali jedoch ein Dihydrid, das auch durch gelinde Oxydation des Tetrahydrids mit Ferrichlorid in siedendem Eisessig zu erhalten war. Philippi[2]) bekam bei der Wiederholung dieser Versuche jedoch nur ein einziges Tetrahydrid, und er hält das bei gelinderer Reduktion nebenher entstehende Produkt für ein Gemisch des Tetrahydrids mit nichthydriertem Kohlenwasserstoff. Diesen Kohlenwasserstoff selbst stellte er durch Destillation des Tetrahydrids über reduziertes Kupfer im Kohlensäurestrom dar.

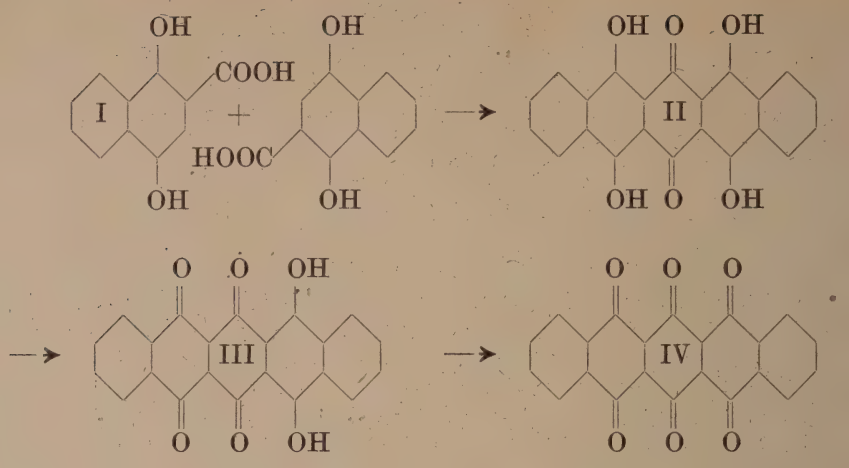
W. H. Mills und M. Mills fanden, daß das Tetrahydrid bei stärkerer Oxydation mit Ferrichlorid das *Anthron* und schließlich das *Chinon-(9,10)* gibt, während die Oxydation mit Chromsäure zu dem oben (S. 601 ff.) beschriebenen *Dichinon* führt.

Das symmetrische **Trichinon-(1,4,5,8,9,10)** hat Russig[3]) direkt auf synthetischem Wege aus 1,4-Dioxy-naphthalin-2-carbonsäure (I) dargestellt. Wir haben es hier mit dem einzigen Beispiel einer Synthese von Benzanthrachinonen durch „*Rufikondensation*", also aus zwei Molekülen einer aromatischen Monocarbonsäure zu tun (vgl. S. 229). In diesem Falle geht die Kondensation außerordentlich leicht vor sich. Wenn kein weiteres oxydierendes Agens zugegen ist, scheint unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes das Dioxy-Dichinon (III) und — ohne Oxydation — das ja zunächst zu erwartende Tetraoxy-chinon (II) zu entstehen. Die Bildung von II geht so leicht vonstatten, das es schon als Nebenprodukt bei der Darstellung der Säure selbst (I) durch Erhitzen von Monokalium-dihydro-naphthochinon mit Kohlensäure unter Druck gefunden wird; es entsteht ferner durch langsame Oxydation der Säure in feuchtem Zustande oder in organischer oder alkalischer Lösung. Einmal wurde seine Bildung sogar bei der Veresterung der Säure beobachtet.

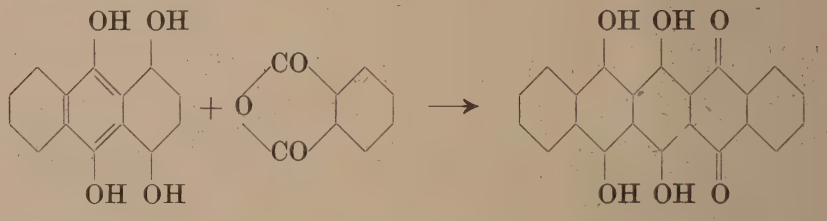
Versucht man das Dichinon durch Kondensation der Säure (I) mit konzentrierter Schwefelsäure darzustellen, so findet weitergehende Oxydation durch die Schwefelsäure unter Bildung des Trichinons (IV) statt[4]):

---

[1]) W. H. Mills und H. Mills, Soc. **101**, 2194 (1912).
[2]) Philippi, M. **35**, 375 (1914).
[3]) Russig, J. pr. [2] **62**, 44 (1900).
[4]) Hartenstein, Diss. Jena 1892.




Hierher scheint auch eine aus Leukochinizarin und Phthalanhydrid erhaltene Verbindung zu gehören, die bei der Oxydation ein Dioxydichinon, vielleicht auch das Trichinon gibt[1]):



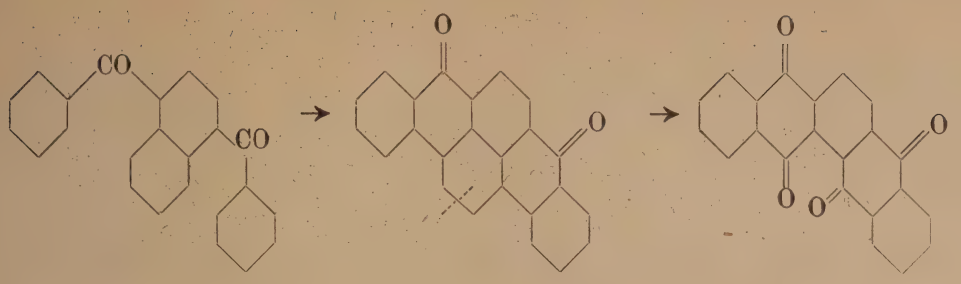

Der Stammkohlenwasserstoff, das *2,3,6,7-Dibenzanthracen* scheint durch Zinkstaubdestillation des Dioxy-dichinons (III) zu entstehen.

### 1,2-Phthaloyl-anthrachinon-(9,10).
### *cis-bisang.* 2,3,6,7-Dinaphthanthradichinon-(1,4,5,8).
### *trans-bisang.* 2,3,6,7-Dinaphthanthradichinon-(1,4,5,8).

Es bleiben noch diese Chinone zu erwähnen, die wenig bekannt und auch zum Teil wohl kaum in reinem Zustande erhalten worden sind. Das erstgenannte hat Fairbourne[2]) aus Anthrachinon-1,2-dicarbonsäureanhydrid und Benzol mittels Aluminiumchlorid und darauffolgenden Ringschluß durch Schwefelsäure *synthetisiert*; die Reaktion verläuft analog der auf S. 604 skizzierten. In reinem Zustande haben erst Scholl und Neumann[3]) das Dichinon erhalten, und zwar beim *oxydativen Abbau* des 4,5,8,9-Dibenz-pyrenchinons-(3,10), der, wie immer bei Benzanthron-Derivaten, unter Aufsprengung des Benzanthron-Benzolringes verlief:

---

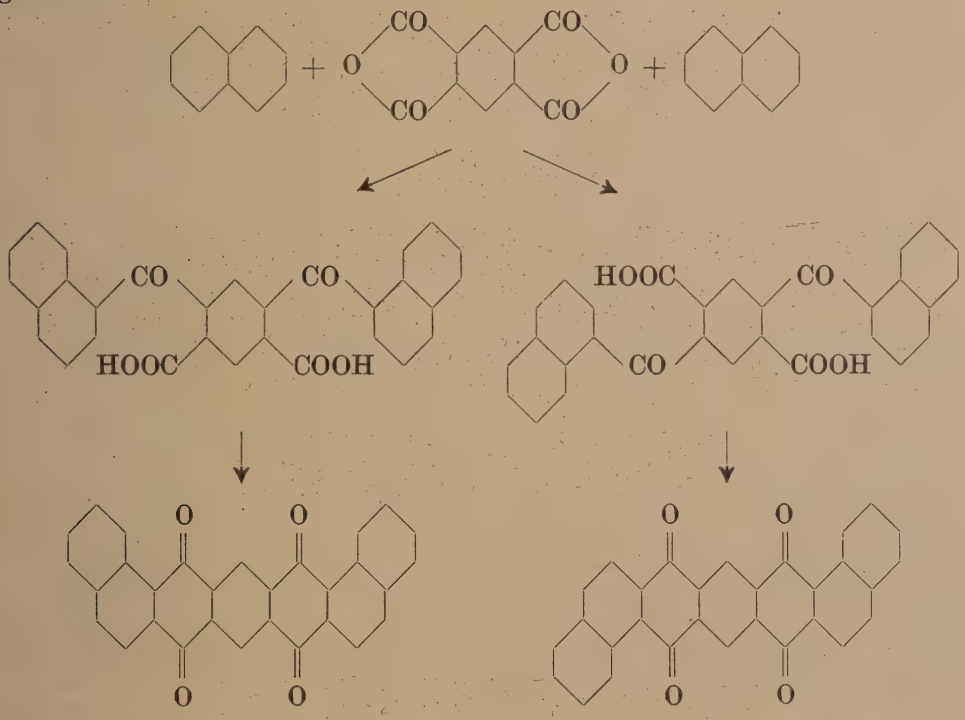
[1]) Bayer, D.R.P. 298345 (1916); Frdl. **13**, 390.
[2]) Fairbourne, Soc. **119**, 1573 (1921).
[3]) Scholl und Neumann, B. **55**, 118 (1922).



(Vgl. auch den Abbau des *lin.* Phthaloyl-benzanthrons.)

Mit Hydrazinhydrat gibt das Dichinon sehr leicht ein *o*-Diazin; mit *o*-Diaminen reagiert es jedoch nicht, ebensowenig mit Bisulfit. Seine orangerote Küpe besitzt keinerlei Affinität zur Faser.

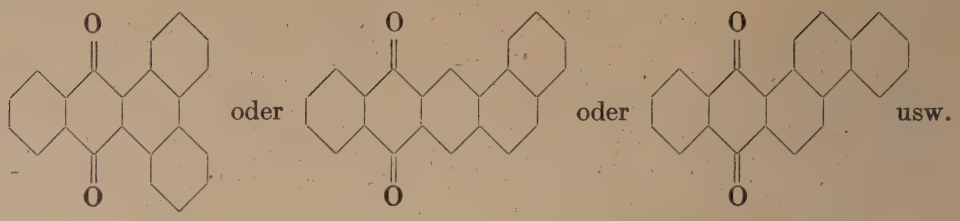
Die beiden *Dinaphthanthradichinone* haben Diesbach und Schmidt[1]) aus Pyromellithsäureanhydrid und Naphthalin über die Ketonsäuren dargestellt:



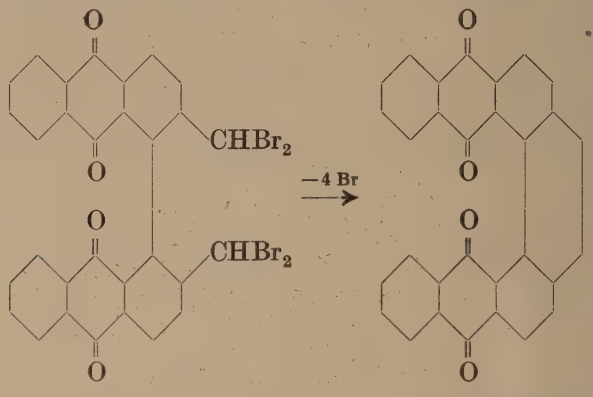
Als Kondensationsmittel in letzter Phase diente Phosphorpentoxyd bei 300°.

Erwähnt sei auch noch ein aus Phthalanhydrid und Phenanthren in zwei Phasen darstellbares „*Phenanthro-anthrachinon*" oder *Phthaloyl-phenanthren* (nach Scholls Nomenklatur entweder ein Naphtho- oder ein Dibenzanthrachinon), dessen Struktur noch offen bleiben muß[2]):

[1]) Diesbach und Schmidt, Helv. 7, 644 (1924).
[2]) Höchst, D.R.P. 194328 (1906); Frdl. 9, 670.

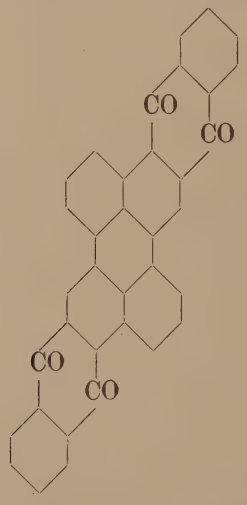



und ein *Diphthaloyl-phenanthren*, das aller Wahrscheinlichkeit nach in der Verbindung vorliegt, die aus ω-Tetrabrom-2,2′-dimethyl-1,1′-dianthrachinonyl beim Kochen mit Natriumjodid in Aceton entsteht[1]):




Es ist sozusagen das Anthraflavon des 1,1′-Dianthrachinonyls (vgl. S. 269) und dementsprechend ein Küpenfarbstoff.

Vollständigkeitshalber möge auch noch eine Verbindung erwähnt werden, die sich vom linearen Diphthaloyl-anthracen ableitet, aber auch *peri*-kondensierte Benzolkerne enthält, das 2,3,8,9-Diphthaloyl-perylen:



welches durch Verbacken von Perylen mit Phthalanhydrid und Aluminiumchlorid bei 170° erhältlich ist[2]).

[1]) Höchst, D.R.P. 260662 (1911); Frdl. 11, 709.
[2]) Zinke, Gorbach und Schimka, M. 48, 593 (1927).

**Eigenschaften** (unter gemeinsamem Gesichtspunkte).

Die *Benzologen des Anthracens* sind kaum gefärbte, vielfach (zum Teil außerordentlich stark) fluoreszierende Verbindungen, von denen manchmal auch Pikrate erhalten worden sind. Über ein anormal zusammengesetztes Pikrat vgl. S. 586. Man hat ihre Eigenschaften im ganzen noch wenig untersucht.

Die *Chinone* dieser Gruppe sind naturgemäß sehr hoch schmelzende Substanzen, sofern sie überhaupt einen bestimmten Schmelzpunkt haben. Viele von ihnen zersetzen sich, ohne zu schmelzen, andere lassen sich, ohne vorher zu schmelzen, in kleinen Mengen sublimieren.

Verküpbar sind die allermeisten, auch der Derivate. Über eine interessante Ausnahme vgl. S. 605. Die Farbe der Küpen ist bei den einfachen Benz- oder Dibenzanthrachinonen rot, wie beim Anthrachinon selbst; das *symm. lin.* Dibenzanthrachinon und seine Derivate sind jedoch durch grüne, braune oder violette Küpen ausgezeichnet, die an der Luft blau werden oder auch blaue, schwerlösliche Natriumsalze ausscheiden.

Es wäre interessant, *Gesetzmäßigkeiten im Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution* auch bei den Benzanthrachinonen und -polychinonen aufzufinden. Es sind aber selbst von dem relativ viel bearbeiteten Naphthacenchinon noch zu wenige Oxyderivate von gesicherter Konstitution bekannt, um mit einiger Sicherheit Regelmäßigkeiten in den Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution auffinden zu können, wenn auch Weizmann[1]) die Regel aufstellt, daß Hydroxylgruppen im Naphthalinkern eine stärkere farbvertiefende Kraft besitzen als solche im Benzolkern, falls letztgenannte Hydroxylgruppen nicht gar farberhöhend wirken.

Die Liebermann-v. Kostaneckische Regel gilt nicht mehr für Naphthacenderivate, bei denen eine $\alpha$-ständige Hydroxylgruppe in Verbindung mit einer Sulfogruppe genügt, um einen ausgesprochenen Farbstoff zu erzeugen. Die Oxy-2,3-benzanthrachinon-sulfosäure färbt ungebeizte Wolle gelb, chromgebeizte Wolle ziegelrot.

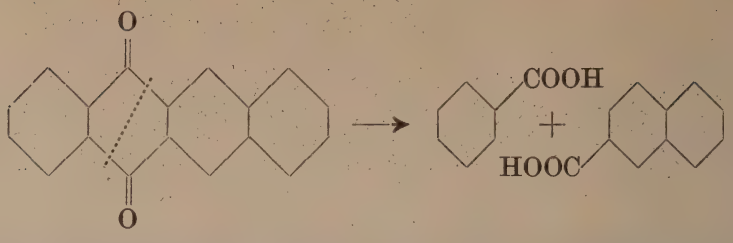
Es wirkt der aufgepfropfte Benzolkern schon auxochrom, was sich sehr deutlich am 1,2-Benzanthrachinon zeigt, das schon ein gelb färbender *Küpenfarbstoff* ist: **Siriusgelb G** (Bad.[2])). Er wird jedoch mehr als *Pigmentfarbstoff* verwandt. Auch die beiden Monochlorderivate des 1,2- und 2,3-Benzanthrachinons färben in der Küpe rein gelb an. Diphthaloyl-perylen färbt aus blauer Küpe weinrot; in ihm stecken einerseits zwei Moleküle des gelben 1,2-Dibenz-anthrachinons, anderseits das gelbe Perylen. Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid unterhalb 210° gibt 1,2-Benzanthrachinon blaue Küpenfarbstoffe[3]).

## Abbau der Benzanthrachinone.

Durch *Kalischmelze* läßt sich 2,3-Benzanthrachinon ohne Schwierigkeit in Benzoesäure und $\beta$-Naphthoesäure aufspalten[4]):

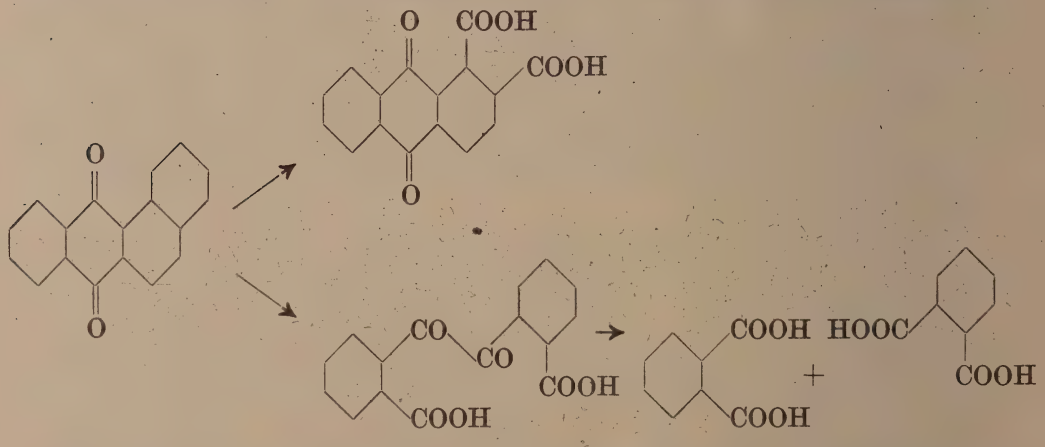
---

[1]) Bentley, Friedl, Thomas und Weizmann, Soc. **91**, 411 (1907).
[2]) Heller, D.R.P. 193961 (1906); Frdl. **9**, 669. — Bad., D.R.P. 229401 (1908); Frdl. **10**, 772. [3]) I. G., D.R.P. 441586 (1924).
[4]) Gabriel und Leupold, B. **31**, 1272 (1898).




*lin.* Dibenzanthrachinon liefert entsprechend ausschließlich β-Naphthoesäure[1]):

*Oxydativ* kann 1,2-Benzanthrachinon in verschiedener Richtung abgebaut werden. Mit *Permanganat* in *saurer* Lösung[2]) wird einfach der aufgepfropfte Kern aboxydiert, und es wird so die Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure in einer Ausbeute von 75 % der Theorie erhalten. Anders in *neutraler* Lösung[3]); hier wird neben wenig Dicarbonsäure unter gleichzeitiger Sprengung zweier Kerne vornehmlich Diphthalylsäure erhalten (weiterhin auch Phthalsäure):




*Bz*-2-Chlor-2,3-benzanthrachinon kann mit *Permanganat und Salpetersäure* zu Anthrachinon-2,3-dicarbonsäure abgebaut werden[4]), und die 1,2- bzw. 2,3-Dicarbonsäure wird aus den beiden Tetrahydro-benzanthrachinonen durch Oxydation mit *Chromsäure* in 90—100 %iger Ausbeute erhalten[5]).

---

[1]) W. H. Mills und M. Mills, Soc. **101**, 2194 (1912).

[2]) Scholl und Schwinger, B. **44**, 2992 (1911). — Scholl, D.R.P. 241624; Frdl. **10**, 599; 243077 (1911); Frdl. **10**, 600.

[3]) Graebe, A. **340**, 258 (1905). — Scholl und Schwinger, B. **44**, 2992 (1911).

[4]) Heller, B. **46**, 1497 (1913).

[5]) Schroeter, B. **54**, 2242 (1921). — Tetralinges. und Schroeter, D.R.P. 408117 (1921); Frdl. **14**, 844.

So leicht sich das Benzanthrachinonskelett im Iso-äthin-diphthalid (1,4-Dioxy-2,3-benzanthrachinon) aufbaut (vgl. S. 591), so leicht ist es in dieser Verbindung auch wieder aufzuspalten. Bereits 3%iges *Hydroperoxyd* oxydiert den Körper in alkalischer Lösung sehr leicht zu Phthalsäure[1]). Ein von Deichler und Weizmann beschriebenes Oxy-iso-äthin-diphthalid wird in alkalischer Lösung an der *Luft* unter vollständiger Oxydation rasch entfärbt[2]).

Wegen anderer Ringsprengungen beim *lin.* Benzanthradichinon muß auf S. 599 verwiesen werden, wo solche bereits im Zusammenhang mit andern Reaktionen des Dichinons behandelt wurden.

Tabelle 59.
**Die Chinone der Benzologen des Anthracens.**

| | Schmelzpunkt | Farbe | Farbe der Lösung in $H_2SO_4$ | Autor |
|---|---|---|---|---|
| 1,2-Benzanthrachinon-(9,10) (Siriusgelb G) | 168° | tiefgelb | — | Elbs, B. 19, 2209 |
| 2,3-Benzanthrachinon-(9,10) | 294° | orangegelb | tiefrot-violett | Gabriel u. Leupold, B. 31, 1272 |
| 2,3-Benzanthradichinon-(1,4,9,10) | 330—333° | gelblich | — | Gabriel u. Leupold, B. 31, 1272 |
| 2,3,6,7-Dibenzanthrachinon-(9,10) | 388—389° (korr.) | gelb | blau | Mills u. Mills, Soc. 101, 2194 |
| 2,3,6,7-Dibenzanthradichinon-(1,4,5,8) | 408° (korr.) 389—390° | gelb | goldgelb | Scholl u. Seer, A. 394, 111. — Philippi, M. 32, 631 |
| 2,3,6,7-Dibenzanthratrichinon-(1,4,5,8,9,10) | — | — | — | Russig, J. pr. [2] 62, 44 |
| 1,2,5,6-Dibenzanthrachinon-(9,10) | 248—249° | orange | — | Weitzenböck u. Klingler, M. 39, 315 |
| *trans-bisang.* 2,3,6,7-Dinaphthanthradichinon | unverändert bei 360° | — | — | Diesbach u. Schmidt, Helv. 7, 644 |
| *cis-bisang.* 2,3,6,7-Dinaphthanthradichinon | Zers. gegen 320° | — | — | Diesbach u. Schmidt, Helv. 7, 644 |

## II. Heterocyclische kondensierte Systeme.

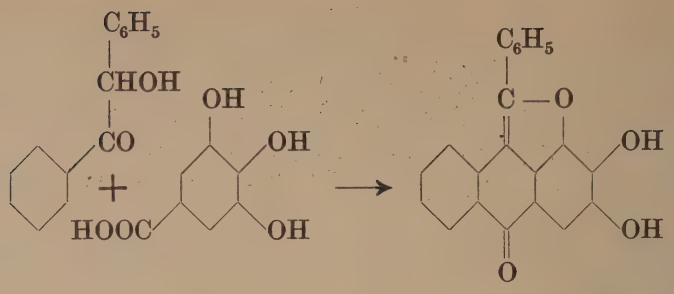
### 1. Mit Fünfringen kondensierte Systeme.

*a) peri-Anellierte Anthrone.*

**Furano-anthrone.**

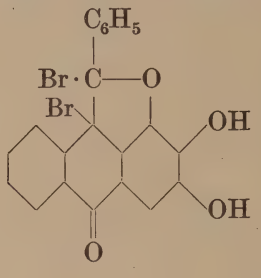
Verbindungen dieser Art scheinen in den Körpern vorzuliegen, die aus Benzoin und gewissen Oxy-benzoesäuren, wie Gallussäure unter der Einwirkung von Schwefelsäure (ohne Erwärmung) entstehen. Gallussäure[3]) liefert dabei ein Phenyl-dioxy-furano-anthron:

[1]) Gabriel und Leupold, B. 31, 1272 (1898).
[2]) Deichler und Weizmann, B. 36, 719 (1903).
[3]) Bad., D.R.P. 95739 (1897); Frdl. 5, 328. — Graebe, B. 31, 2975 (1898).



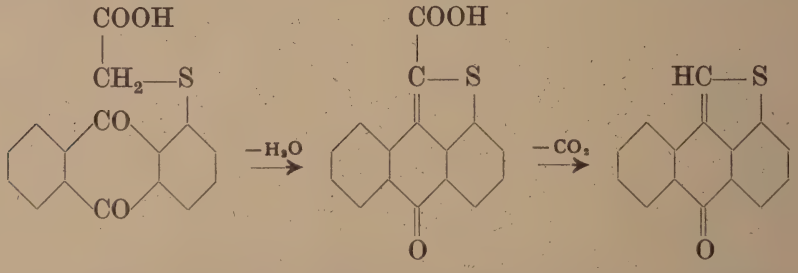
das **Benzoingelb** (Bad.). Es ist ein sehr echter gelber Beizenfarbstoff, aber wegen seiner zu hohen Herstellungskosten nicht im Gebrauch.

Mit Brom bildet Benzoingelb augenblicklich ein tiefrotes Dibromid, wohl:



### Thiopheno-anthrone.

$\omega$-substituierte aliphatische $\alpha$-Anthrachinonyl-thioäther sind die Ausgangsstoffe für Thiopheno-anthrone. So geben z. B. die $\alpha$-Thioglykolsäuren des Anthrachinons beim Erhitzen mit Acetanhydrid unter Wasserverlust Thiopheno-anthrone[1]). Dabei findet jedoch gleichzeitig Abspaltung von Kohlensäure statt:



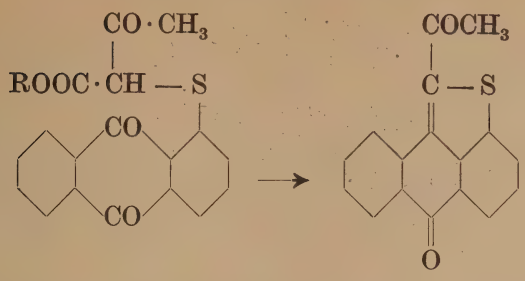
Nur im Falle der 2-Methyl-1-thioglykolsäure, bei der die Neigung zur Ringbildung so groß ist, daß es nicht einmal gelingt, die freie Thioglykolsäure zu isolieren, wird die Thiopheno-anthron-carbonsäure erhalten, weil ja das Erhitzen mit Acetanhydrid fortfällt.

Leichter noch als die $\alpha$-Thioglykolsäure läßt sich die Verbindung zu einem Thiopheno-anthron kondensieren, die Fries und Schürmann[2]) aus Anthrachinon-1-schwefelchlorid und Natrium-acetessigester erhalten haben. Der Ester wird unter dem Einfluß von Mineralsäuren verseift, worauf Kohlensäure abgespalten wird und Ringschluß eintritt:

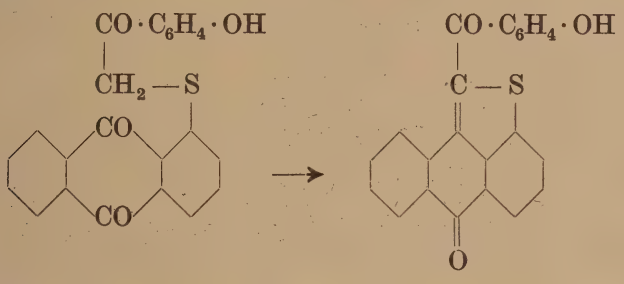
---

[1]) Gattermann, A. **393**, 122 (1912).

[2]) Fries und Schürmann, B. **52**, 2172 (1919).



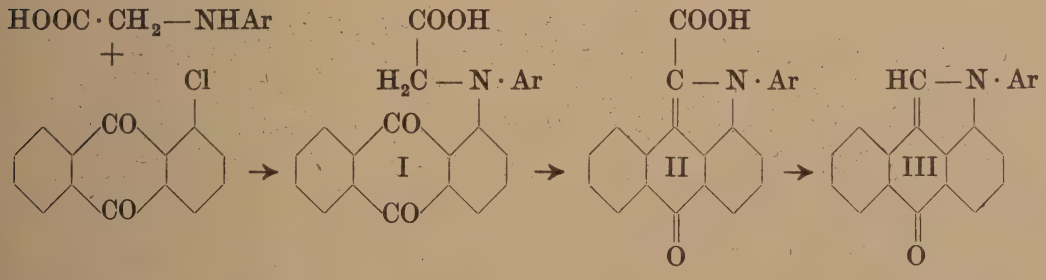
Überraschend leicht geht die Kondensation auch bei der aus α-Mercaptiden und *p*-Oxy-ω-chlor-acetophenon entstehenden Verbindung vor sich. Diese Verbindung selbst ließ sich gar nicht fassen, sondern an ihrer Stelle nur das Thiophenderivat:



Im Gegensatz dazu ließ sich in den aus α-Mercaptiden des Anthrachinons und *o*- oder *p*-Nitro-benzylchlorid erhältlichen Körpern kein Ringschluß herbeiführen.

### Pyrrolo-anthrone.

Verbindungen, die sich höchstwahrscheinlich vom 1(N),9-Pyrrolanthron ableiten, entstehen aus N-Arylglycinen des Anthrachinons durch Wasserabspaltung:

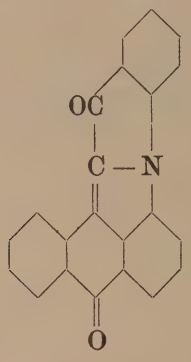


Die Carbonsäure (II) ist jedoch nur zu erhalten, wenn man das Anthrachinonyl-glycin zunächst verestert und den Ester mit Ätzkali und Xylol auf ca. 150° erhitzt[1]). Benutzt man dagegen das freie Glycin des Anthrachinons und Acetanhydrid als Kondensationsmittel, so spaltet sich bei der Kondensation zu gleicher Zeit Kohlensäure ab, und es wird das *N-Aryl-pyrroloanthron* (III) erhalten[2]). Versucht man die Kondensation mit sauren Konden-

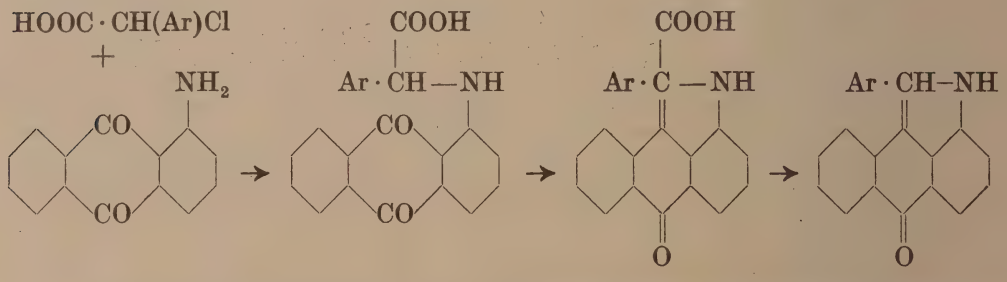
[1]) Höchst, D.R.P. 280190 (1913); Frdl. **12**, 422.
[2]) Höchst, D.R.P. 270789 (1912); Frdl. **11**, 574; 272613 (1912); Frdl. **11**, 577.

sationsmitteln wie konzentrierter Schwefelsäure oder mit alkoholischer Kalilauge durchzuführen, so wird der ganze Essigsäurerest abgespalten, also kein Pyrrolo-anthron erhalten[1]).

Diese Pyrrolo-anthrone sind gelb gefärbt, ihre Lösungen zeichnen sich durch kräftige gelbgrüne *Fluoreszenz* aus; die Carbonsäure färbt Seide und Wolle in essigsaurem Bade gelb. Sie kann übrigens noch weiter kondensiert werden, wenn man sie mit sauren Kondensationsmitteln erhitzt[2]). Vielleicht entsteht dabei ein Körper, der einen Isatinkomplex enthält:




Mit den besprochenen N-Aryl-pyrrolo-anthrone isomere *C-Aryl-pyrrolo-anthrone* entstehen in entsprechender Weise aus C-Arylglycinen des Anthrachinons[3]):

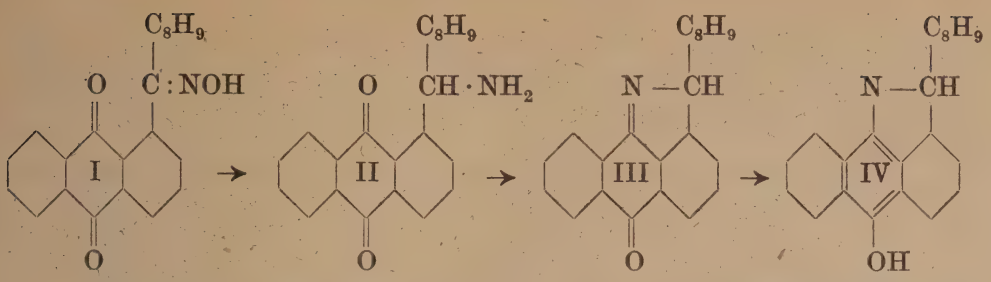



Die C-Aryl-pyrrolo-anthrone bilden gleichfalls stark fluoreszierende Lösungen.

Von einem isomeren Pyrrolo-anthron mit 9-Stellung des Stickstoffs leiten sich Verbindungen ab, die wegen ihrer Beziehungen zu sehr interessanten organischen Radikalen (vgl. S. 795) besonderes Interesse beanspruchen.

Reduziert man *m*-Xylyl-α-anthrachinonyl-ketoxim (I) mit Zinkstaub und Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, so entsteht über ein nicht isolierbares Carbinamin (II) hinweg *m*-Xylyl-1,9-pyrrolenino-anthron (III), das aber ungeheuer leicht reduzierbar ist und sofort ein weiteres Wasserstoffatom aufnimmt, um in das interessante *Py*-1-*m*-Xylyl-1,9(N)-pyrrolino-anthranol-(10)-azyl (IV), ein freies Radikal mit zweiwertigem Stickstoff überzugehen[4]):

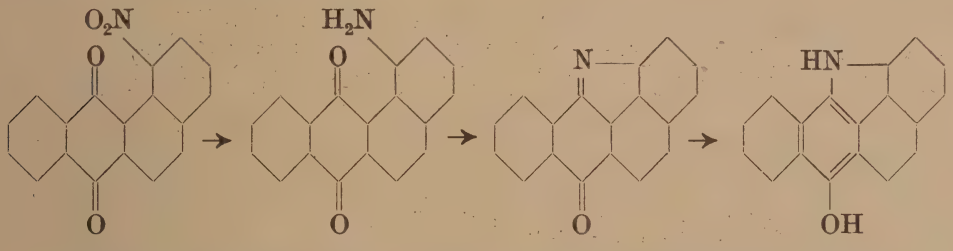
[1]) Höchst, D.R.P. 280190 (1913); Frdl. **12**, 422.
[2]) Höchst, D.R.P. 284208 (1913); Frdl. **12**, 423.
[3]) Höchst, D.R.P. 279198 (1913); Frdl. **12**, 420.
[4]) Scholl, B. **60**, 1246 (1927).




Das Anthron selbst (III) läßt sich deshalb nur durch Oxydation des Radikals mittels Kaliumferricyanid gewinnen. Es ist aber so empfindlich, daß es nicht einmal umkrystallisiert werden kann, weil es dabei unter Autoreduktion wieder in das Radikal übergeht. Mit kaltem Phenyl-hydrazin entsteht sofort die tiefblaue Lösung des Radikals.

**Indolo-anthrone** (Indolenino-anthrone).

Indolo-anthrone, denen das eben behandelte Pyrrolo-anthron zugrunde liegt, bilden sich aus den *Bz*-1-Amino-1,2-benzanthrachinonen durch Wasserabspaltung, und zwar ist die Tendenz dazu so stark, daß die Aminoverbindung bei der Reduktion der Nitroverbindung gar nicht gefaßt werden kann, sondern an ihrer Stelle das durch noch weitergehende Reduktion sich bildende *O,N-Dihydro-9(N),2-indolo-anthron*[1]):




*2,9(N)-Indolo-anthron* ist dadurch besonders interessant, daß es ausgesprochen chinoiden Charakter besitzt, was, wie es scheint, von keiner anderen Verbindung des Anthrachinons bekannt geworden ist. Mit Phenylhydrazin reagiert es wie *p*-Benzochinon unter stürmischer Stickstoffentwicklung; es oxydiert ferner bei gewöhnlicher Temperatur Jodwasserstoff, schweflige Säure, färbt Hämatoxylin in alkoholischer Lösung langsam schwach rot, bläut aber Guajakharzlösung nicht, steht also hinsichtlich seiner chinoiden Eigenschaften etwa neben *o*-Naphthochinon. Eine Folge der chinoiden Natur der Indolo-anthrone ist auch die Neigung, sich zu *polymerisieren*, wobei tiefgefärbte Körper entstehen. Die O,N-Dihydroderivate sind als Hydrochinone in Alkali löslich und werden durch Luftsauerstoff wieder zu den Chinonen oxydiert.

Die Ursache des so verschiedenen Charakters des Indolo-anthrons als eines wahren Chinons und des Anthrachinons als eines Diketons ist wohl darin zu suchen, daß in letzterem die chinoiden Eigenschaften durch den benzoiden Charakter der Seitenkerne unterdrückt werden, während im Indolo-anthron

[1]) Scholl, B. 44, 2370 (1911). — Scholl und Tritsch, M. 32, 997 (1911).

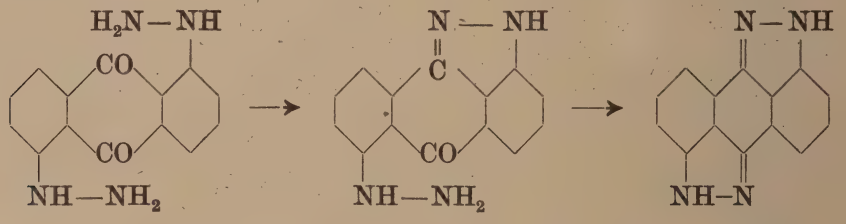
die stark ungesättigte N = C-Bindung auch die Umwandlung einer benachbarten benzoiden Bindung in eine äthenoide und damit die Auflösung der benzoiden Struktur des Seitenkernes bewirkt, wodurch dann die chinoiden Eigenschaften zutage treten.

Das einzigartige chinoide Verhalten der Indolo-anthrone erinnert sehr an das des außerordentlich leicht reduzierbaren Xylyl-pyrrolenino-anthrons (S. 616). Die grüne Farbe der Dihydro-indolo-anthrone und die Fluoreszenz ihrer Lösungen legen die Vermutung nahe, daß auch diese Produkte ganz oder zum Teil aus freien Azyl-Radikalen bestehen[1]).

### Pyrazolo-anthrone.

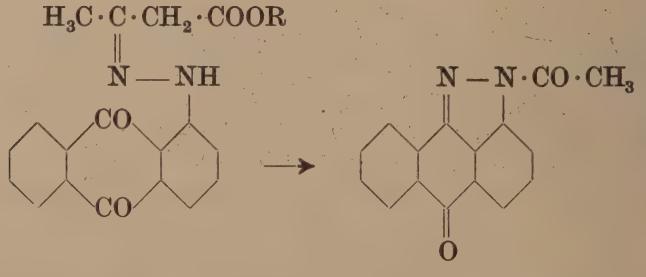
Pyrazolanthrone bilden sich aus den α-Hydrazinen des Anthrachinons mit außerordentlicher Leichtigkeit[2]). In vielen Fällen genügt es, die wäßrige Lösung des salzsauren Hydrazins zu kochen; aber auch Erhitzen des Hydrazins für sich auf höhere Temperatur oder Kochen mit Eisessig oder Anilin und salzsaurem Anilin führen zum Ziel. Ferner treten auch leicht Pyrazolanthrone auf, wenn man bei der Darstellung von Acyl-hydrazino-anthrachinonen zu hoch erhitzt[3]).

Verwendet man die Sulfosäuren der Hydrazine, so verlieren diese beim Ringschluß ihre Sulfogruppen. Sind zwei Hydrazinoreste im Molekül, so erfolgt die Ringschließung sukzessive, so daß Hydrazino-pyrazolo-anthrone erhalten werden können:




Aus 1,8-Dichlor-anthrachinon wird übrigens nach der Möhlauschen Methode zur Darstellung von Hydrazinen — Erhitzen mit Hydrazinhydrat in Pyridin — kein Hydrazin, sondern gleich 8-Chlor-1,9-pyrazolo-anthron erhalten[4]).

N-Acetyl-pyrazolo-anthron erhielt Möhlau[5]) bei dem Versuche, aus Acetessigester-anthrachinonyl-hydrazin mit Acetanhydrid ein Pyrazolon darzustellen:

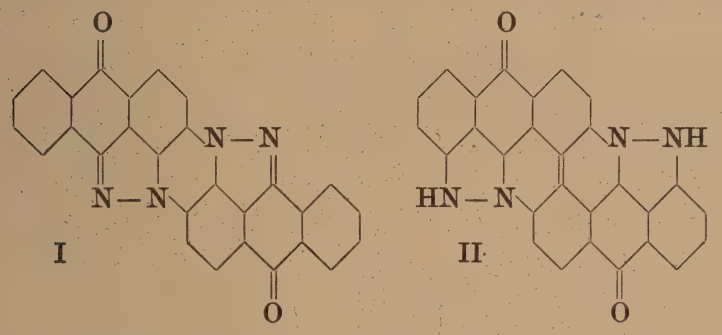



[1]) Scholl, B. 60, 1243 (1927). [2]) Bayer, D.R.P. 171293 (1904); Frdl. 8, 304.
[3]) Battegay und Amuat, Bl. [4] 35, 1450 (1924).
[4]) Möhlau, B. 45, 2244 (1912). [5]) Möhlau, B. 45, 2233 (1912).

Die Pyrazolanthrone sind *gelb* gefärbte, sehr beständige Körper von schwach basischem Charakter. Die Lösungen in Alkohol oder konzentrierter Schwefelsäure *fluoreszieren* sehr stark und zwar die des 1,9-Pyrazolo-anthrons grün, die des 1,5-Biderivates (des 1,9,5,10-Bis-pyrazolo-9,10-dihydro-anthracens) blauviolett.

Beim Halogenieren liefern die Pyrazolanthrone chlorechte Küpenfarbstoffe[1]).

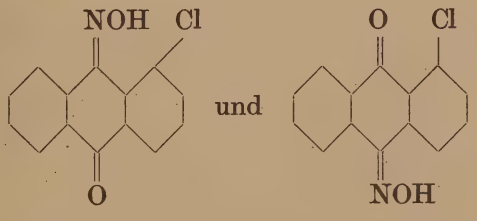
Beim Erhitzen mit Alkali geht Pyrazolanthron in einen Farbstoff, das sog. **Pyrazolanthrongelb** über, das man früher als Indanthrenderivat (I) betrachtete[2]), später aber als Flavanthrenderivat (II) erkannte[3]) (vgl. S. 769):




Das Indanthrenderivat (I) ist dann später aus 2-Brom-pyrazolanthron durch Erhitzen mit Kaliumacetat und Kupferacetat erhalten worden[4]). Es kann als ein Pyrazolanthronrot bezeichnet werden.

### Isoxazolo-anthrone.

Zwei Gruppen dieser Verbindungen sind bekannt: die einen, die *1(O),9(N)-Isoxazolo-anthrone* entstehen aus den *cis*-Oximen von $\alpha$-Halogenanthrachinonen[5]). Bei der Oximierung von Anthrachinonderivaten, soweit sich solche überhaupt durchführen läßt, entstehen immer zwei Isomere, von denen nur das eine beim Kochen seiner alkalischen Lösung in einen alkaliunlöslichen Körper, das Isoxazolo-anthron übergeht. Wenn man auch zunächst geneigt sein könnte, z. B. bei Monochlorderivaten Stellungsisomere zu vermuten, nämlich:




von denen natürlich nur das erste einen Ringschluß erleiden könnte, so deuten doch die Ergebnisse mit 1,5-Dichlor-anthrachinon auf Raumisomerie. 1,5-Di-

---

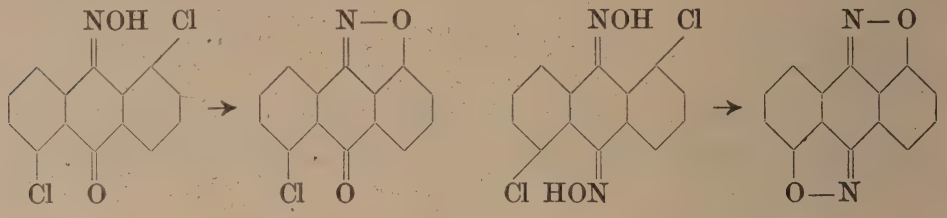
[1]) Griesh.-El., D.R.P. 420191 (1924).

[2]) Griesh.-El., D.R.P. 255641 (1912); Frdl. **11**, 583; 301554 (1914); 302259 (1914); 302260 (1916); Frdl. **13**, 407–410; 359139 (1921); Frdl. **14**, 886.

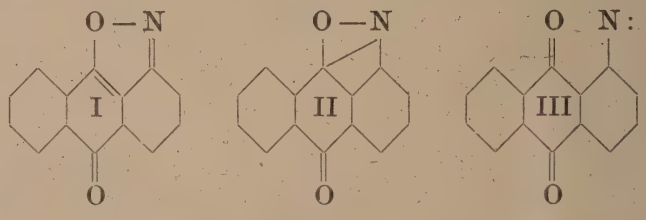
[3]) Mayer und Heil, B. **55**, 2155 (1922). [4]) I. G., D.R.P. 454425 (1926).

[5]) Freund und Achenbach, B. **43**, 3251 (1910).

chlor-anthrachinon gibt nämlich zwei zersetzliche Oxime, offenbar die *cis*-Formen des Monoxims und Dioxims, denn das eine liefert ein Mono-, das andere ein Bis-isoxazol; und zwei unzersetzliche Oxime, offenbar die *trans*-Formen der genannten Oxime:



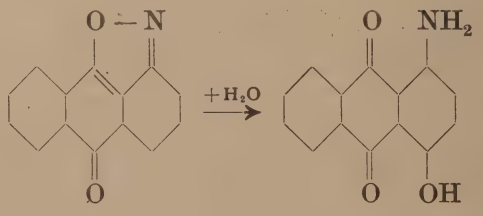

Die andere Gruppe von Isoxazolanthronen sind als *1(N),9(O)-Isoxazolo-anthrone* (I) aufzufassen, wenn man ihnen nicht einen anthranil-artigen Bau (II) zuschreiben will[1]). Eine dritte Möglichkeit ihrer Strukturauffassung (III) hat Gattermann[2]) angedeutet, doch mußte diese „Semiazoformel" verworfen werden.




Diese Isoxazole oder Anthranile entstehen sehr glatt beim Kochen der wäßrigen Suspension von α-Aziden des Anthrachinons, und Körper derselben Zusammensetzung, welche von den Azo-anthrachinonen verschieden sind und nichts anderes als Isoxazole („Semiazo-anthrachinone") sein können, werden bei der Oxydation feinst verteilter α-Amino-anthrachinone mit Brom in Hypobromitlösung erhalten[3]).

Die Mono-isoxazole der zweiten Gruppe sind rein *gelb* gefärbt; *rotbraun* sind das 1,4- und 1,5-Bis-isoxazol (Bis-anthranil) des 9,10-Dihydro-anthracens. Die Lösung dieser letzteren in konzentrierter Schwefelsäure *fluoresziert* intensiv grün.

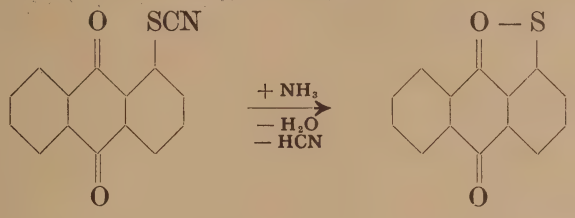
Beim Lösen in Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser gehen die durch Oxydation von Amino-anthrachinonen gewonnenen Isoxazole unter Wasseraufnahme in *p*-Amino-oxy-anthrachinone über[4]):




[1]) Schaarschmidt, B. **49**, 1632 (1916).
[2]) Gattermann und Ebert, B. **49**, 2117 (1916).
[3]) Bayer, D.R.P. 335160 (1918); Frdl. **13**, 401.
[4]) Bayer, D.R.P. 335160 (1918); Frdl. **13**, 401.

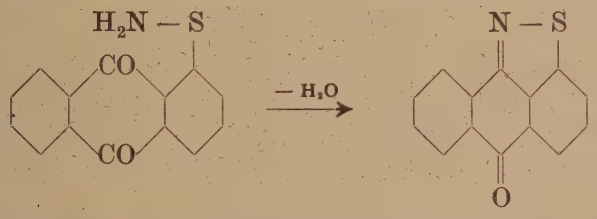
**Isothiazolo-anthrone und Isoselenazolo-anthrone.**

α-Rhodanide des Anthrachinons gehen beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr glatt in *Isothiazolo-anthrone* über[1]):



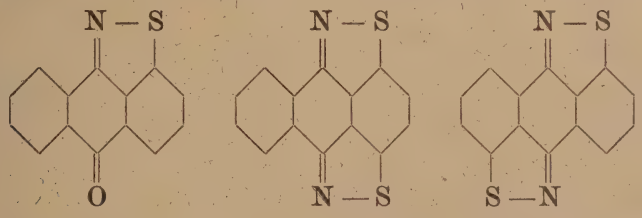

Auch Mercaptane, Xanthogenate und solche Stoffe, die in Mercaptane übergeführt werden können, wie negativ substituierte Anthrachinone liefern mit Ammoniak Isothiazole, erfordern aber die Anwesenheit von Polysulfiden[2]).

Sehr leicht geht das α-Schwefelamid des Anthrachinons beim Behandeln mit Mineralsäuren unter Verlust von Wasser in Isothiazolo-anthron über[3]):




Eine intermediäre Bildung solcher Schwefelamide nehmen Kopetschni und Wiesler[4]) bei der Thiazolbildung aus α-Mercaptanen oder Disulfiden des Anthrachinons durch Erhitzen mit Ammoniak unter Luftzutritt an.

Man kennt alle 3 Isothiazole des Anthrons bzw. Dihydro-anthracens:




Die Isothiazole sind nur *blaßgelb* gefärbt; der Ringschluß bedingt also keine Farbvertiefung gegenüber den Mercaptanen. Auch die Derivate der Isothiazole sind nicht tiefer gefärbt als die entsprechenden Anthrachinonderivate, so lösen sich z. B. die Mercaptane der Isothiazole in Alkali auch nur mit violetter Farbe wie die Mercaptane des Anthrachinons selbst.

Beim Halogenieren geben Isothiazolanthrone chlorechte Küpenfarbstoffe[5]). Auch bei der unter milden Bedingungen durchgeführten

---

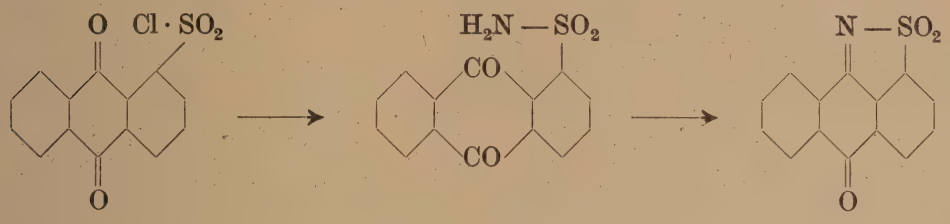
[1]) Bayer, D.R.P. 217688; Frdl. 9, 745. — Gattermann, A. 393, 122, 192 (1912).
[2]) Bayer, D.R.P. 216306 (1908); Frdl. 9, 743.
[3]) Fries und Schürmann, B. 52, 2170 (1919).
[4]) Kopetschni und Wiesler, M. 43, 81 (1923).
[5]) Griesh.-El., D.R.P. 420191 (1924).

## Tabelle 60.
## Mit Fünfringen perikondensierte Anthrone.

| | Schmelzpunkt | Farbe | Fluoresz. in Lösung | Autor |
|---|---|---|---|---|
| 1,9-Thiopheno-anthron | 179—180° | hellgelb | — | Gattermann, A. 393, 190 |
| 1,9-Thiopheno-2-methyl-anthron | 186° | gelb | — | Gattermann, A. 393, 190 |
| 1,9-Thiopheno-4-methoxy-anthron | 202—203° | gelbbraun | — | Gattermann, A. 393, 191 |
| 1,9-Thiopheno-2-methyl-anthron-carbonsäure | 271° | gelb | — | Gattermann, A. 393, 191 |
| 1,9(N)-Isoxazolo-anthron | 298,5° | fast farblos | — | Freund u. Achenbach, B. 43, 3257 |
| 1,9(N)-Isoxazolo-8-chlor-anthron | 229° | fast farblos | — | Freund u. Achenbach, B. 43, 3257 |
| 1,9(N),5,10(N)-Bis-isoxazolo-9,10-dihydro-anthracen | 304° | farblos | — | Freund u. Achenbach, B. 43, 3258 |
| 1(N),9-Isoxazolo-anthron | > 300° | gelb | — | Schaarschmidt, B. 49, 1632 |
| 1(N),9-Isoxazolo-4-chlor-anthron | 212° | goldgelb | — | Bayer, D.R.P. 335160 |
| 1(N),9,4(N),10-Bis-isoxazolo-dihydro-anthracen | > 300° | rotbraun | gelbgrün | Schaarschmidt, B. 49, 1632 |
| 1(N),9,5(N),10-Bis-isoxazolo-dihydro-anthracen | > 300° | rotbraun | gelbgrün | Schaarschmidt, B. 49, 1632 |
| 1,9(N)-Isothiazolo-anthron | 221° | hellgelb | — | Gattermann, A. 393, 190 |
| 1,9(N)-Isothiazolo-2-methyl-anthron | 218° | hellgelb | — | Gattermann, A. 393, 192 |
| 1,9(N)-Isothiazolo-2-amino-anthron | unscharf | gelb | grün | Kopetschni u. Wiesler, M. 43, 81 |
| 1,9(N)-Isothiazolo-4-amino-anthron | 251° | goldgelb | — | Gattermann, A. 393, 193 |
| 1,9(N)-Isothiazolo-5-amino-anthron | 250° | rotbraun | — | Gattermann, A. 393, 194 |
| 1,9(N)-Isothiazolo-2-amino-3-chlor-anthron | 322—324° | gelb | grün | Kopetschni u. Wiesler, M. 43, 81 |
| 1,9(N)-Isothiazolo-anthron-4-carbonsäure | ca. 260° | gelb | — | Gattermann, A. 393, 194 |
| 1,9(N),4,10(N)-Bis-isothiazolo-dihydro-anthracen | 226° | gelb | — | Gattermann, A. 393, 193 |
| 1,9(N),5,10(N)-Bis-isothiazolo-dihydro-anthracen | 287° | gelb | — | Gattermann, A. 393, 197 |
| 1,9-Isoselenazolo-anthron | 203° | gelb | — | Bayer, D.R.P. 264139 |
| 1,9-Pyrazolo-anthron | 277—278° | grünlich-gelb | grün | Möhlau, B. 45, 2239 |
| N-Acetyl-1,9-pyrazolo-anthron | 213° (korr.) | farblos | — | Möhlau, B. 45, 2238 |
| 1,9-Pyrazolo-2-methyl-anthron | 298—300° | gelbrot | gelb | Mayer u. Heil, B. 55, 2161 |
| 1,9-Pyrazolo-4-methyl-anthron | 288—290° | gelb | — | Mayer u. Heil, B. 55, 2162 |
| 1,9-Pyrazolo-5,8-dimethyl-anthron | 291—292° | gelb | — | Mayer u. Heil, B. 55, 2163 |
| 1,9-Pyrazolo-8-chlor-anthron | > 360° | gelb | grün | Möhlau, B. 45, 2247 |

*Kalischmelze* liefert Isothiazolanthron und seine Derivate gelbe, chlorechte Küpenfarbstoffe, die vor Pyrazolanthrongelb den Vorzug größerer Alkaliechtheit besitzen[1]).

Das *Sulfon des 1(S)-9-Thiazolo-anthrons* entsteht aus dem 1-Sulfochlorid des Anthrachinons und Ammoniak anstatt des Sulfamids[2]):



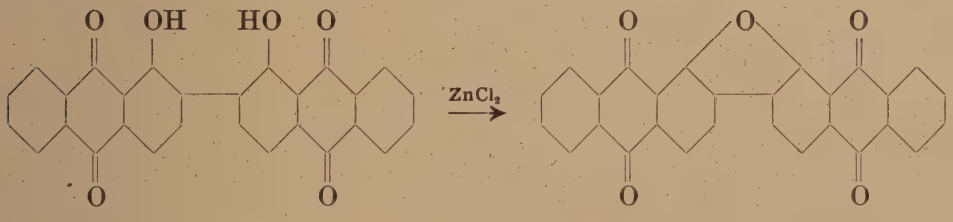

*Isoselenazolo-anthrone* entstehen ganz analog den Isothiazolo-anthronen aus α-Selenocyaniden und Ammoniak[3]) bei ca. 150°.

*b) Anthrachinone.*

**Furane (Diphenylenoxyde).**

Nur sehr wenige Furane des Anthrachinons sind bekannt und zwar nur solche, bei denen der Furanring gleichzeitig zwei Anthrachinonsystemen angegliedert ist, die also einen Diphenylenoxydkomplex enthalten (vgl. S. 543).

Sie sind aus *o,o'*-Dioxy-dianthrachinonylen zu erhalten, wenn diese mit oder auch ohne Kondensationsmittel erhitzt werden[4]):

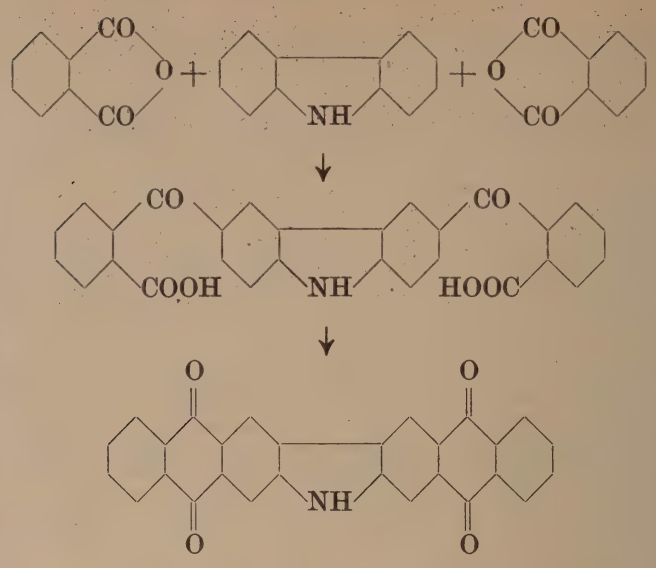



**Pyrrole (Indole, Carbazole).**

**Darstellung.** Carbazole des Anthrachinons kann man darstellen entweder, *indem man den Anthrachinonkern aufbaut* oder, *indem man den Carbazolkern (Pyrrolkern) aufbaut.* Das erstere geschieht auf übliche Weise, durch *Phthalsäuresynthese.* Carbazol liefert so, wenn man die Substitutionsregeln des Carbazols anwenden darf, höchstwahrscheinlich über folgende Carbazoldiphthaloylsäure schließlich das *lin.* Diphthaloyl-carbazol[5]):

---

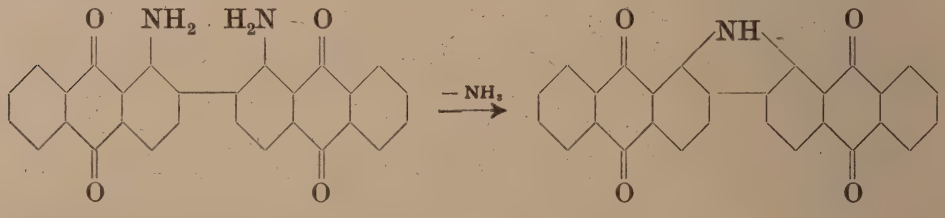
[1]) Griesh.-El., D.R.P. 343065 (1919); Frdl. 13, 411.
[2]) Ullmann und Kertész, B. 52, 545 (1919).
[3]) Bayer, D.R.P. 264139 (1912); Frdl. 11, 1129.
[4]) Scholl, D.R.P. 274783 (1913); Frdl. 12, 435; B. 52, 1829 (1919). — Scholl, Schwinger und Dischendorfer, B. 52, 2254 (1919).
[5]) Scholl und Neovius, B. 44, 1249 (1911). — Vgl. Bad., D.R.P. 275670 (1912); Frdl. 12, 466.



Beim Carbazol führt man die Synthese in zwei Stufen aus; in erster Phase (mit Aluminiumchlorid) geht die Reaktion schon bei Zimmertemperatur vor sich; in zweiter Phase (mit Schwefelsäure) bei 90—100°. N-Alkyl-carbazole[1]), die noch leichter als Carbazol reagieren, können auch durch Erhitzen mit Phthalanhydrid und Schwefelsäure glatt in einer Reaktion in die Anthrachinone übergeführt werden. Mit molekularen Mengen liefert N-Methylcarbazol überwiegend eine Monophthaloylsäure. Als Lösungsmittel kann Benzol dienen, ohne selbst in wesentlichem Maße zu reagieren; Schwefelkohlenstoff ist ungünstig für die Darstellung der Monophthaloylsäure, scheint aber die Bildung des Biderivates zu begünstigen[2]).

Der *Aufbau des Carbazol-(Pyrrol-)Ringes* kann auf verschiedene Weisen geschehen. Die Iminogruppe kann durch Abspaltung von Ammoniak aus zwei Aminogruppen erzeugt werden, und bei vorhandener Iminogruppe (in Dianthrimiden) können die Anthrachinonkerne oder ein Anthrachinon- und ein Benzolkern durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid, durch Oxydation, durch Abspaltung von *o*-ständigen Halogenatomen oder durch noch andere Verfahren verknüpft werden.

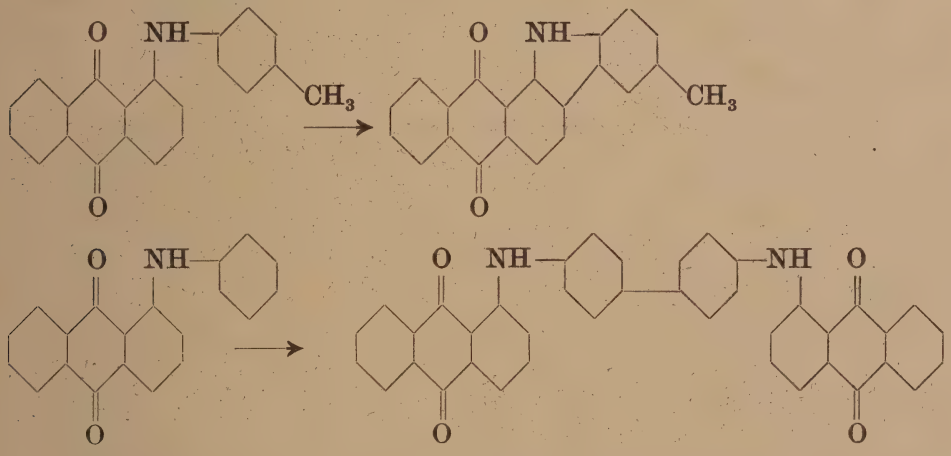
Die erwähnte *Ammoniakabspaltung* findet z. B. bei 1,1′-Diamino-2,2′-dianthrachinonyl statt, wenn es mit konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden oder mit Zinkchlorid auf 300—360° erhitzt wird[3]):



[1]) Cassella, D.R.P. 261495 (1911); Frdl. 11, 621. — Ehrenreich, M. 32, 1103 (1911). [2]) Ehrenreich, M. 32, 1103 (1911).
[3]) Höchst, D.R.P. 267833 (1912); Frdl. 11, 619.

Eine C — C-Bindung wird in *o*-Halogen-dianthrimiden durch *Abspaltung des Halogens* beim Erhitzen mit Kupfer und Kaliumacetat hergestellt[1]):

Einfacher ist die Verknüpfung bei unsubstituierten Anthrimiden zu bewirken, entweder durch Erhitzen mit *Aluminiumchlorid*[2]) oder durch *Oxydation*[3]), vielleicht auch durch *Alkalischmelze*[4]). Es sind an sich verschiedene Oxydationsmittel anwendbar, es haben sich aber Hypochlorite als besonders brauchbar, insbesondere auch zur Reinigung anderweitig erhältlicher Carbazole des Anthrachinons erwiesen. Die zu verknüpfenden *o*-ständigen Kohlenstoffatome dürfen natürlich keine Substituenten tragen, und wenn man die Oxydationsmethode auf Arylamino-anthrachinone anwendet, muß außerdem noch die *p*-Stellung des Arylkernes besetzt sein, weil sonst eine Oxydation in anderem Sinne, unter Bildung von Diphenylderivaten stattfinden würde[5]) (vgl. S. 421):




*α*-Ständige Acylaminogruppen erleichtern die Reaktion in dem Maße, daß bei derartigen Verbindungen die Oxydation bereits durch den Luftsauerstoff stattfindet.

Auch komplizierte Arylamino-anthrachinone sind der Kondensation mit Aluminiumchlorid noch zugänglich, z. B.:

---

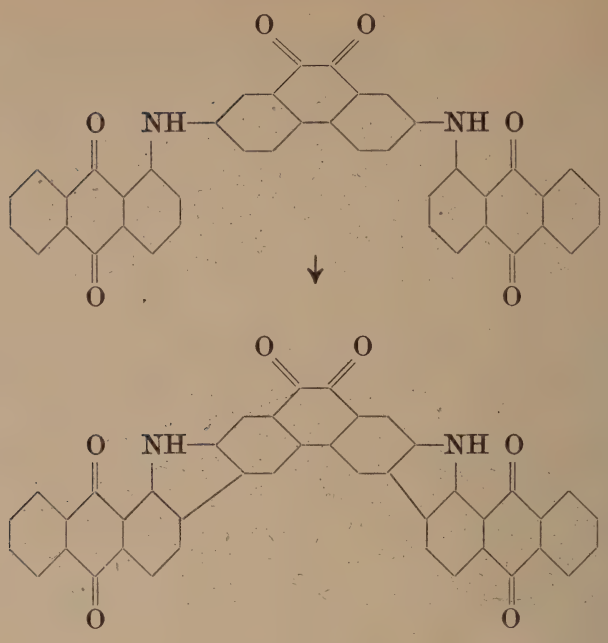
[1]) Höchst, D.R.P. 267522 (1912); Frdl. **11**, 620.

[2]) Höchst, D.R.P. 240080 (1910); Frdl. **10**, 639; 251350 (1911); 262252 (1911); Frdl. **11**, 678; 262788 (1911); Frdl. **11**, 618; 264042 (1912); Frdl. **11**, 679. — Cassella, D.R.P. 249000 (1910); Frdl. **11**, 621. — Bayer, D.R.P. 263424 (1911); Frdl. **11**, 693. — I. G., D.R.P. 446932 (1925).

[3]) Höchst, D.R.P. 244705 (1911); Frdl. **10**, 720; 251021 (1911); Frdl. **11**, 616; vgl. 267833 (1912); Frdl. **11**, 619.

[4]) Bayer, D.R.P. 208969 (1908); Frdl. **9**, 776; 230407 (1909); Frdl. **10**, 639.

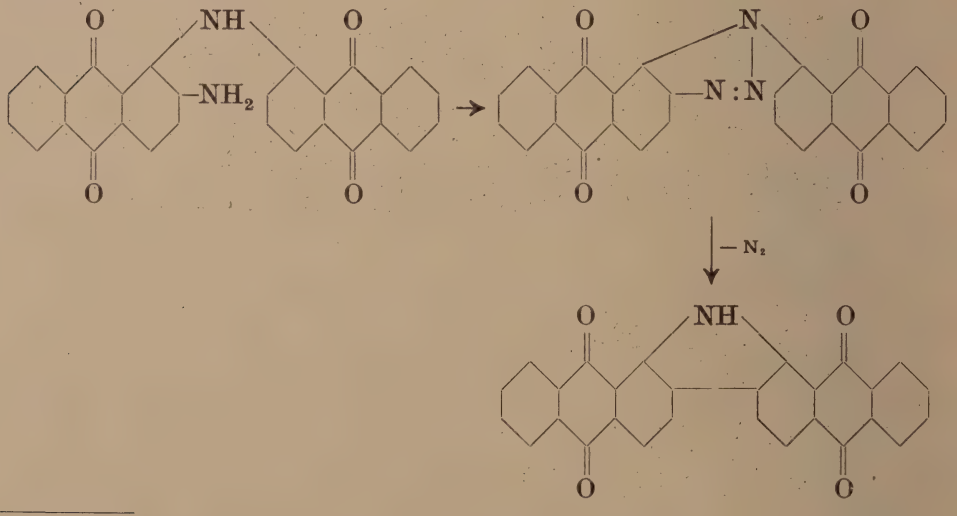
[5]) Bayer, D.R.P. 288824 (1914); Frdl. **12**, 467.



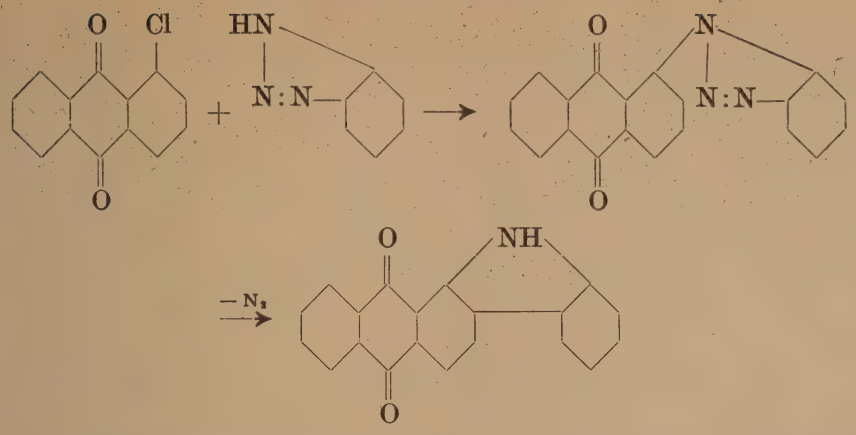
Die Reinheit und Echtheit der Verbindungen, die durch Kondensation mit Aluminiumchlorid dargestellt worden sind, steigt beträchtlich beim Behandeln mit Hypochlorit und ganz besonders beim Erhitzen mit Schwefelsäure vor der Hypochlorit-Behandlung[1]).

Eine weitere Methode zur Verknüpfung der Anthrachinonkerne unter Carbazolbildung rührt von Ullmann und Illgen[2]) her. Sie beruht in einer *Abspaltung von Stickstoff aus Aziden* des Anthrachinons. Am besten eignet sich Diphenylamin als Lösungsmittel, in welchem das Azid erhitzt wird.

Der Azimino-Fünfring (Triazolring) kann am Anthrachinonkern oder am Benzolkern haften:



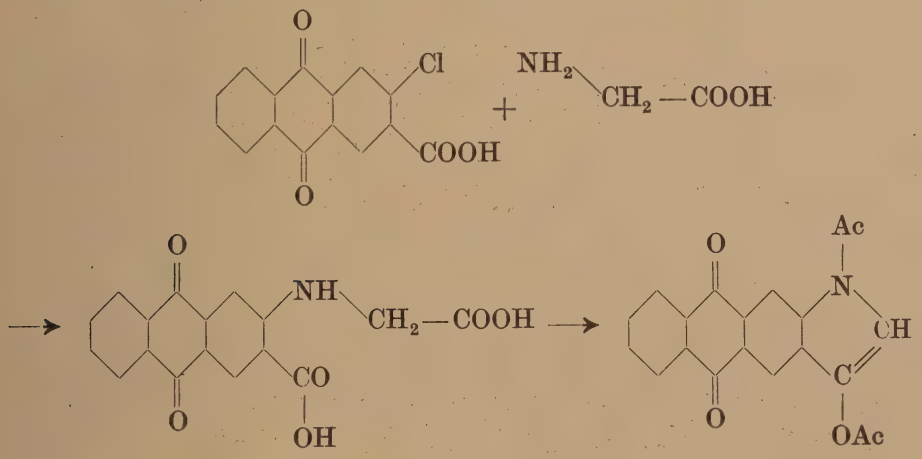
[1]) I. G., D.R.P. 430559 (1924). [2]) Ullmann und Illgen, B. 47, 380 (1914).



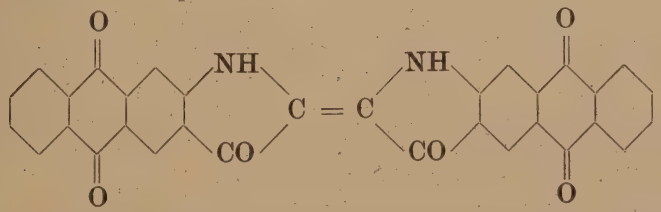
Im ersten Falle diazotiert man das Amino-dianthrimid, im zweiten Falle kondensiert man das Halogen-anthrachinon mit Azimino-benzol.

Vom *lin. Pyrrolo-anthrachinon* (*lin. Phthaloyl-indol*) leitet sich eine Reihe von Verbindungen ab, die zum Teil sehr wertvolle Farbstoffe vorstellen[1]).

Ihren Baustein, das *lin. Phthaloyl-indoxyl* erhält man in Form eines Diacetylderivates durch Kondensation der 2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure mit Glykokoll und darauffolgenden Ringschluß mittels Acetanhydrid und Natriumacetat, wobei neben der Acetylierung Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd stattfindet:

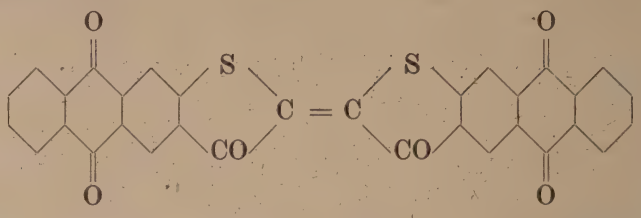


Aus diesem erhält man nun beim Erhitzen mit Schwefelsäure den *lin. Diphthaloyl-indigo*:



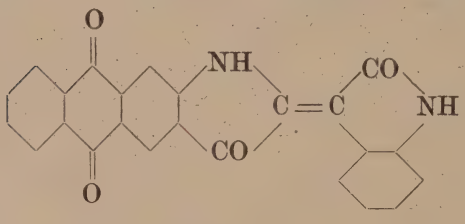
[1]) Fierz-David, Künstliche organische Farbstoffe (1926), S. 468, 469. — Ciba, D.R.P. 431674 (1926).

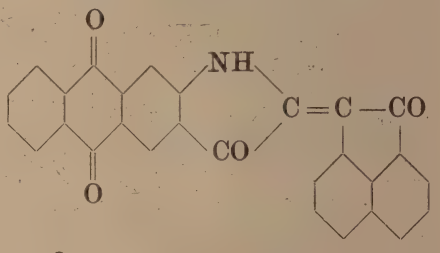
und ganz ähnlich läßt sich unter Verwendung von Thioglykolsäure statt des Glykokolls der systematisch ja eigentlich nicht hierhergehörige *lin. Diphthaloyl-thioindigo* gewinnen:

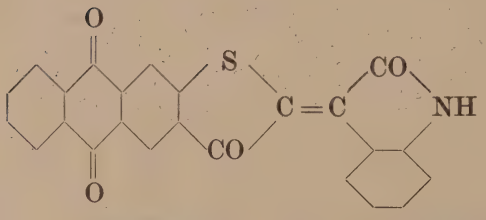


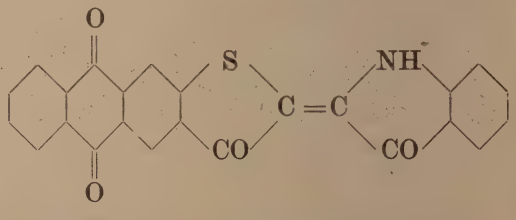
*Gemischte Anthrachinon-indigos* entstehen aus dem Phthaloyl-indoxyl (bzw. -thioindoxyl) und α-Isatin-anilid, Isatin-chlorid und Isatin, oder aus den Anilen des Phthaloyl-indoxyls bzw. -thioindoxyls und Isatin, Acenaphthenchinon usw.

Man hat auch statt der Phthaloyl-indoxyle die entsprechenden Anthracenderivate zu solchen Kondensationen benutzt. Als Beispiele für die zahlreichen so erhältlichen *Indogenide* seien nur folgende gegeben:









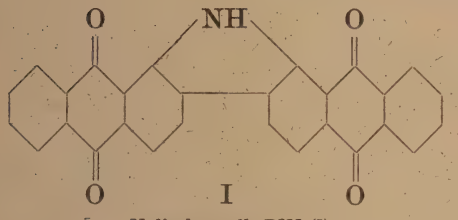
**Eigenschaften.** Die *Anthrachinon-carbazole* sind *äußerst beständige* Verbindungen; das *lin.* Diphthaloyl-carbazol z. B. ist bei 450° weder zersetzt noch geschmolzen. Alle Phthaloyl-carbazole sind an sich imstande, in der Küpe Baumwolle mehr oder minder stark anzufärben, doch sind die *Färbungen*, die mit den linearen Diphthaloyl-carbazolen erzielt werden, *alkaliunecht*: sie werden mit Wasser durch Hydrolyse gelb, mit Alkali durch Salzbildung wieder braun usw., weil durch die vier Carbonyle der saure Charakter der Iminogruppe in diesen Verbindungen gegenüber dem Carbazol verstärkt ist[1]). *Alkaliechte*, dazu zum Teil durch vorzügliche Licht-, Wasch- und Chlorechtheit ausgezeichnete Färbungen geben dagegen einerseits die N-Alkyl-carbazolderivate[2]) und anderseits die angularen Verbindungen[3]), bei denen sich also die Iminogruppe mindestens auf einer Seite in *peri*-Stellung zu einem Anthrachinoncarbonyl befindet.

---

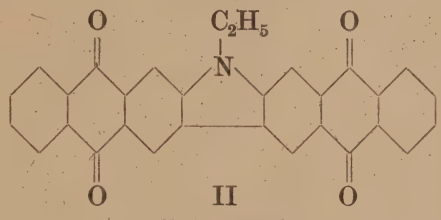
[1]) Scholl und Neovius, B. 44, 1249 (1911).
[2]) Cassella, D.R.P. 261495 (1911); Frdl. 11, 621.
[3]) Ullmann und Illgen, B. 47, 380 (1914).

Die *Anthrachinon-indogenide* sind sämtlich *Küpenfarbstoffe.* Ganz ohne Wert, weil schlecht ziehend und unecht, sind freilich die Diphthaloylindigos, um so wertvoller jedoch die gemischten, nur einseitig den Anthrachinonkomplex enthaltenden Verbindungen. Man erzeugt mit ihnen schöne blaue, grüne und graue Töne von ausgezeichneter Licht-, Chlor- und Bäuschechtheit. Einige der Produkte sind als *Cibanonfarben* (Ciba) im Handel.

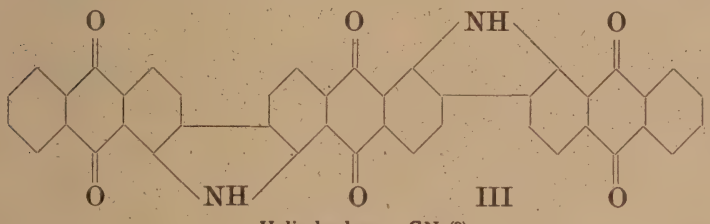
*Farbstoffe.*




Helindongelb RW (?)




Hydrongelb G




Helindonbraun GN (?)

**Helindongelb RW** (Höchst (I) ( ?), *1,2,7,8-Diphthaloyl-carbazol* wird entweder durch Ammoniakabspaltung aus 1,1′-Diamino-2,2′-dianthrachinonyl oder durch Halogenwasserstoffabspaltung aus 2-Halogen-1,1′-dianthrimid gewonnen[1]). Es färbt sehr echt gelb, auch alkaliecht.

**Hydrongelb G** (Cassella) (II), *N-Äthyl-2,3,6,7-diphthaloyl-carbazol* wird durch Phthalsäuresynthese aus Äthylcarbazol dargestellt[2]). Durch die Äthylgruppe am Stickstoff sind die aus brauner Küpe erhaltenen gelben Färbungen auch alkaliecht.

**Helindonbraun GN** (Höchst) (III) ( ?) scheint in dem Produkt vorzuliegen, das aus dem entsprechenden Trianthrimid durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid entsteht[3]). Aus roter Küpe werden echte braungelbe Töne erzeugt.

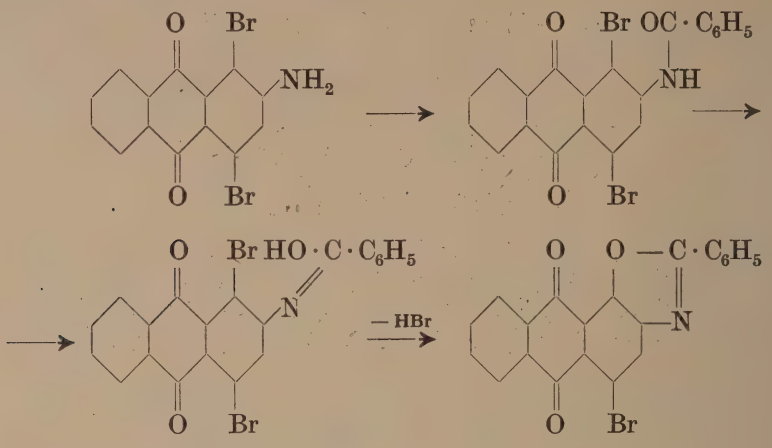
## Oxazole.

Von Oxazolen des Anthrachinons sind drei Typen bekannt: die 1(N),2-, die 1,2(N)- und die 2,3-Oxazole (vgl. S. 550). Man erhält sie durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus *o*-Brom-acylamino-anthrachinonen, von salpetriger Säure aus *o*-Nitro-acylamino-anthrachinonen oder von Wasser aus *o*-Oxyacylamino-anthrachinonen.

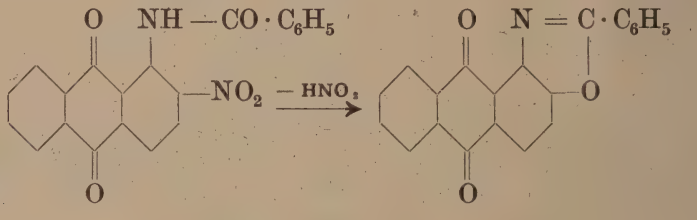
Erstgenannte Reaktion geht, wenn das Brom *α*-ständig ist, mit solcher Leichtigkeit vor sich, daß man bei den Versuchen, solche *o-Brom-amino-*

[1]) Höchst, D.R.P. 251021 (1911); Frdl. **11**, 616; 267522 (1912); Frdl. **11**, 620; 267833 (1912); Frdl. **11**, 619. [2]) Cassella, D.R.P. 261495 (1911); Frdl. **11**, 621.
[3]) Höchst, D.R.P. 240080 (1910); Frdl. **10**, 639.

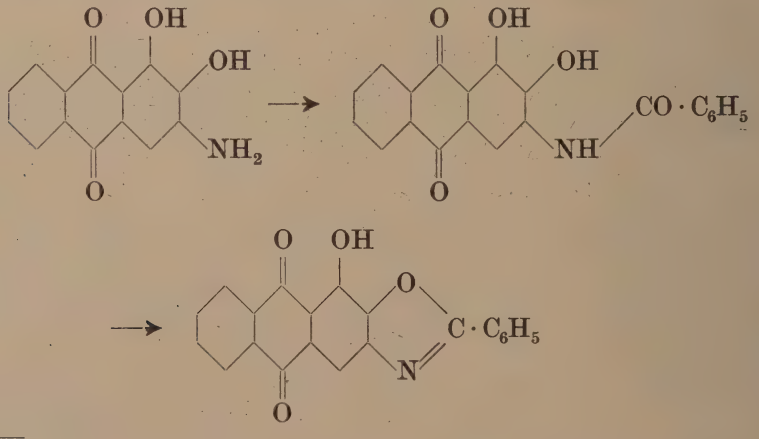
*anthrachinone* zu benzoylieren, nur sehr geringe Mengen der Benzoylderivate, hauptsächlich aber Oxazole erhält [1]):



Analog geht die Reaktion bei *o-Nitro-acylamino-anthrachinonen* vor sich, bei denen sie durch Erhitzen mit Natriumcarbonat in hochsiedenden Medien wie Naphthalin bewirkt werden kann [2]):



Schließlich geben auch *o-Amino-oxy-anthrachinone* beim Kochen mit überschüssigem Benzoylchlorid Oxazole [3]), z. B.:

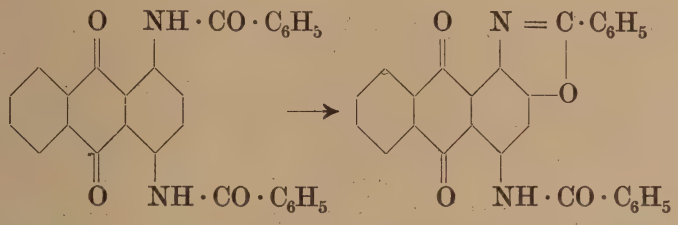


[1]) Ullmann und Junghans, A. **399**, 330 (1913). — Bad., D.R.P. 236857 (1910); Frdl. **10**, 721; 238158 (1910); Frdl. **10**, 723.

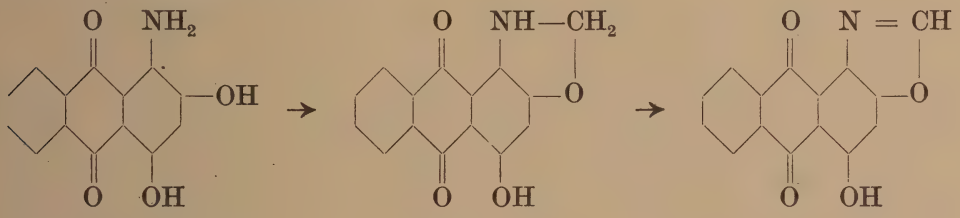
[2]) Höchst, D.R.P. 286094 (1913); Frdl. **12**, 457.

[3]) Höchst, D.R.P. 284181 (1913); Frdl. **12**, 458.

Es ist aber nicht einmal ein zur Aminogruppe *o*-ständiger Substituent nötig; der Oxazolringschluß kann vielmehr auch durch Oxydation von *Acylamino-anthrachinonen* mit Bleidioxyd in Eisessig oder Salpetersäure (D: 1,52) in Nitrobenzol bewirkt werden[1]), z. B.:

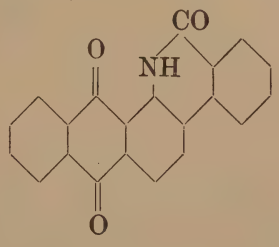


Eine von diesen Verfahren abweichende Möglichkeit, zu Oxazolen zu gelangen, besteht in der Kondensation von *Aldehyden*, *Ketonen* oder ihren Dichloriden mit *o*-Amino-oxy-anthrachinonen durch hohes Erhitzen. Hierbei müssen die zunächst entstehenden Dihydroverbindungen Oxydation zum eigentlichen Oxazol erleiden[2]), z. B.:



während freilich bei Anwendung von Ketonen die Dihydrostufe fixiert bleiben muß.

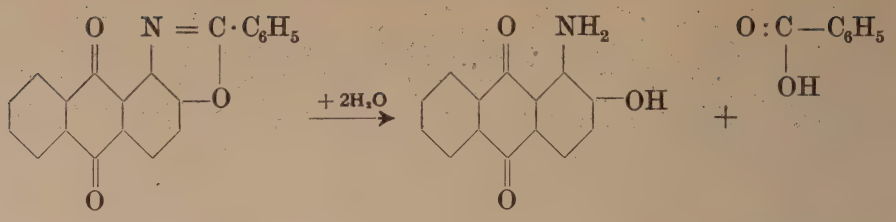
Daß in den Verbindungen, die aus Benzoylamino-anthrachinonen mit *o*-ständigem Chlor entweder im Anthrachinon- oder im Benzolkern durch Erhitzen mit Natriumcarbonat hervorgehen, tatsächlich Oxazole und nicht, wie zuerst angenommen wurde, die isomeren Phenanthridone



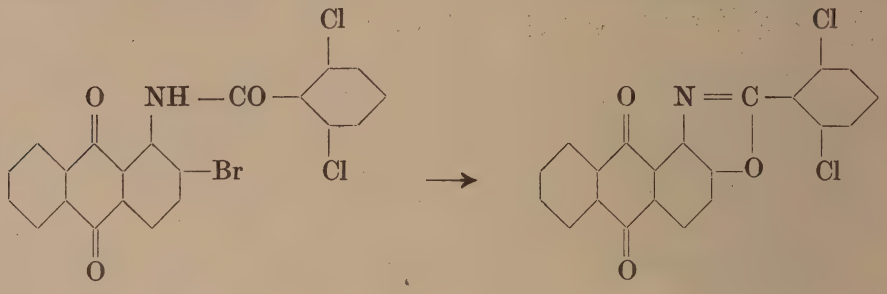
vorliegen, geht aus verschiedenen Tatsachen hervor[3]). Zunächst einmal entstehen dieselben Verbindungen nämlich aus *o*-Amino-oxy-anthrachinonen und Benzoylchlorid (s. o.) oder Benzaldehyd (s. o.); ferner geben sie bei ihrer Spaltung mit 80 %iger Schwefelsäure Benzosäuren und *o*-Amino-oxy-anthrachinone:

---

[1]) Höchst, D.R.P. 286093 (1913); Frdl. **12**, 456.
[2]) Bayer, D.R.P. 252839 (1911); Frdl. **11**, 640.
[3]) Nawiasky, Z. ang. Ch. **1913**, 438.



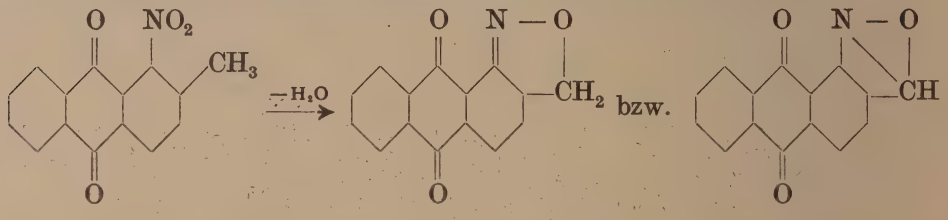
und vor allem enthält der aus 1-(2,'6'-Dichlorbenzoyl-amino)-2-brom-anthrachinon entstehende Ringkörper zwei Atome Chlor, woraus mit Sicherheit hervorgeht, daß nicht der Benzolkern an der Ringbildung beteiligt ist:



Durch Austausch negativer Gruppen in Oxazolen des Anthrachinons gegen Aminreste kann man zu *Farbstoffen* gelangen[1]). Die Nitro- bzw. Aminoanthrachinon-oxazole färben aus der Küpe in roten, die Acylamino-Derivate in gelben Tönen[2]).

### Isoxazole.

Isoxazole des Anthrachinons scheinen es zu sein, die sich aus 1-Nitro-2-alkyl-anthrachinonen durch Einwirkung von *Oleum* (ca. 40—60 %) bei Zimmertemperatur, zweckmäßig unter Luftabschluß, bilden[3]):



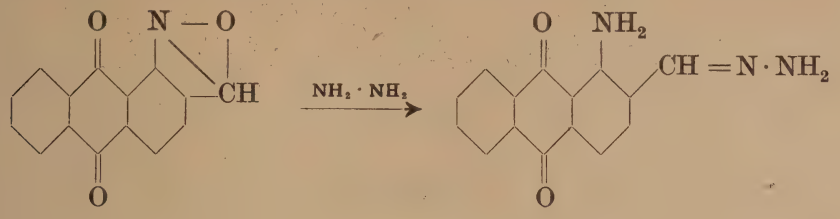
Auf gleiche Weise wurden das C-Methylderivat, das 5-Nitroderivat und das 5,6,7,8-Tetrachlorderivat hergestellt.

Durch *Oxydation* entstehen solche Isoxazole aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon und Nitrosylchlorid[4]) in Nitrobenzol bei ca. 50—70°. Daneben bildet sich hierbei aber noch eine gelbbraune Verbindung unbekannter Konstitution. Sie liefert mit Hydrazin ein orangegelbes Kondensat, das Baumwolle aus der Küpe violettrot anfärbt[5]).

---

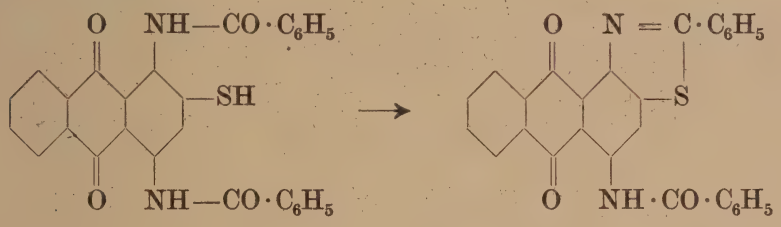
[1]) Höchst, D.R.P. 284181 (1913); 288842 (1913); Frdl. **12**, 458.
[2]) I. G., D.R.P. 439614 (1925).
[3]) Höchst, D.R.P. 360422 (1918); Frdl. **14**, 860; 364181 (1920); Frdl. **14**, 861.
[4]) Bad., D.R.P. 396509 (1922); Frdl. **14**, 868.
[5]) Bad., D.R.P. 406831 (1922); Frdl. **14**, 869.

Die Isoxazole sind gelblich gefärbte, *reaktive* Körper. Hydrazin führt sie in 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd-hydrazone über[1]):



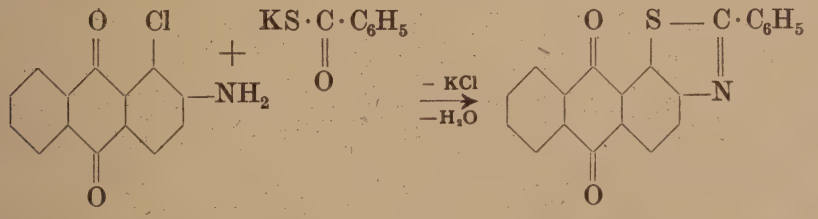

## Thiazole.

**Darstellung.** Die Darstellungsweisen der Thiazole schließen sich einigermaßen an die der Oxazole an, sind aber reicher an Varianten. Man erhält die Thiazole z. B. aus *o*-Acylamino-anthrachinon-mercaptanen durch Abspaltung von Wasser[2]):




kann aber auch die Reindarstellung des Acylamino-mercaptans umgehen, indem man Acylierung und Thiazolringschluß in einer Operation vereinigt[3]), und schließlich kann auch das Mercaptan erst in derselben Operation aus Halogen-anthrachinonen dargestellt werden[4]).

Es läßt sich dann sogar Acylierung und Mercaptanbildung vereinigen, wenn man *o*-Halogen-amino-anthrachinone mit *thiolbenzoesaurem Kalium* erhitzt[5]):




Andere bewegliche Gruppen im Anthrachinonkern können aber dabei gleichfalls mit der Thiolbenzoesäure reagieren, wie dies z. B. bei 1,3-Dibrom-2-amino-anthrachinon der Fall ist:

---

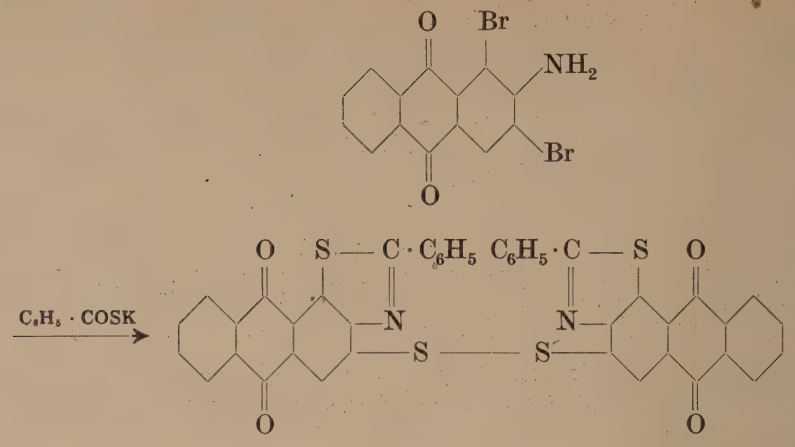
[1]) Cassella, D.R.P. 357042 (1919); Frdl. 14, 860.

[2]) Bayer, D.R.P. 250090 (1911); Frdl. 11, 639.

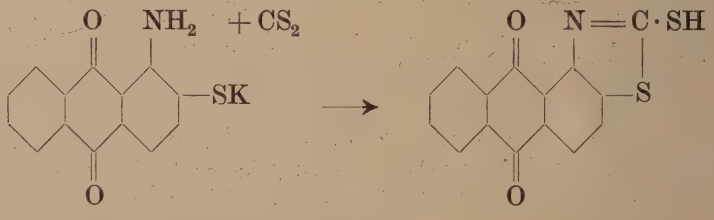
[3]) Bayer, D.R.P. 250090 (1911); Frdl. 11, 639. — Bad., D.R.P. 260905 (1911); Frdl. 11, 637; 384674 (1922); Frdl. 14, 785.

[4]) Höchst, D.R.P. 311906 (1913); Frdl. 13, 413. — Bad., D.R.P. 260905 (1911); Frdl. 11, 637; 424030 (1923).

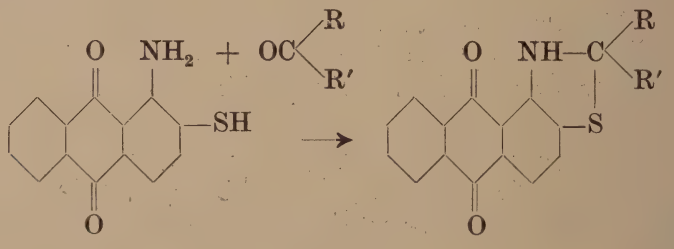
[5]) Ullmann, D.R.P. 254743 (1911); Frdl. 11, 634. — Ullmann und Junghans, A. 399, 345 (1913).




Auch *Schwefelkohlenstoff* scheint als Ringbildner wirken zu können; es soll aus 1-Amino-anthrachinon-2-mercaptiden, Schwefelkohlenstoff und Alkohol beim Erhitzen ein $\mu$-Mercapto-thiazol entstehen[1]):




Analog der Oxazolbildung (s. o.) ist dann die Darstellung von Thiazolen aus *o*-Amino-anthrachinon-mercaptanen und *Aldehyden* oder *Ketonen* und deren Dichloriden. Auch hier sind natürlich Dihydroverbindungen der Thiazole als Zwischenprodukte anzunehmen[2]). Mit Ketonen entstehen substituierte *Dihydro-thiazole*:



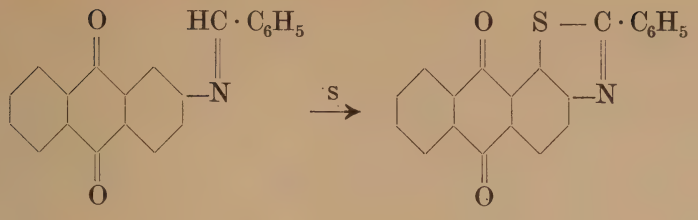

Als weitere Darstellungsweise von Anthrachinon-thiazolen kommt das Verschmelzen von $\beta$-Benzalamino- und Benzylamino-anthrachinonen mit *Schwefel* hinzu[3]):

---

[1]) Bayer, D.R.P. 250090 (1911); Frdl. **11**, 369.

[2]) Bad., D.R.P. 260905 (1911); Frdl. **11**, 637. — Bayer, D.R.P. 253089 (1911); Frdl. **11**, 642.

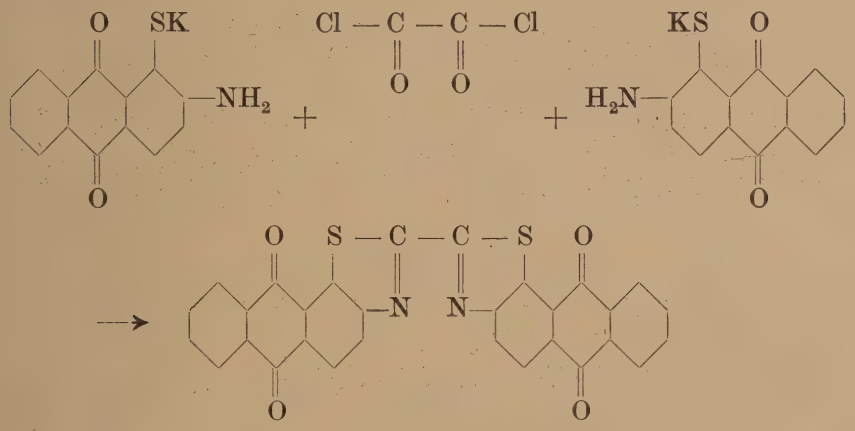
[3]) Agfa, D.R.P. 229165 (1910); 232711 (1910); 232712 (1910); 233072 (1910); Frdl. **10**, 730—733.



Hierbei ist natürlich eine freie $\alpha$-Stellung erforderlich. Man kann die Einführung des Benzalrestes wiederum mit dem Ringschluß in einer Operation vereinigen, indem man ein $\beta$-Amino-anthrachinon mit Benzalchlorid oder Benzotrichlorid und Schwefel oder schwefelabgebenden Substanzen erhitzt[1]).

Ob die Verbindungen, die beim Schwefeln von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon zusammen mit einem aromatischen Amin entstehen, Thiazole sind, ist sehr fraglich[2]). Es sind rote bis violette Küpenfarbstoffe.

Kompliziertere Verbindungen, die den Dihydro-thiazolring enthalten und wohl als den Thioindigoderivaten nahestehende Verbindungen betrachtet werden können, entstehen aus *o*-Amino-anthrachinon- mercaptiden mit Oxalylchlorid[3]):



oder besser aus den *o*-Amino-anthrachinon-mercaptanen und Glyoxalsulfat[4]).

Angeblich dieselben Verbindungen erhält man auch aus *o*-Halogenacetylamino-anthrachinonen und Schwefel in siedendem Naphthalin[5]).

**Eigenschaften.** Die einfachen Anthrachinon-thiazole sind gelb bis gelbgrün gefärbte, beständige Körper. Arylido-anthrachinon-thiazole sind in Form ihrer Sulfosäuren als *Säurefarbstoffe* brauchbar[6]). Den Charakter von (gelben) *Küpenfarbstoffen* besitzen solche Thiazole, die den Thiazolring zweimal im Molekül enthalten[7]):

---

[1]) Bad., D.R.P. 264943 (1912); Frdl. **11**, 635; 267523 (1912); Frdl. **11**, 636.

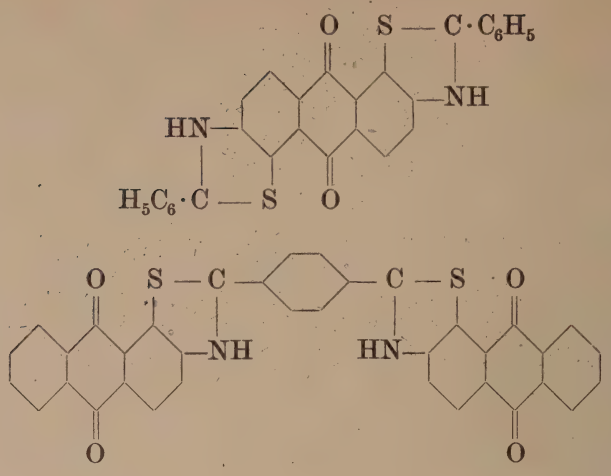
[2]) Cassella, D.R.P. 283725 (1911); Frdl. **12**, 463; 287005 (1914); Frdl. **12**, 463; 287523 (1914); Frdl. **12**, 465. [3]) Bad., D.R.P. 280883 (1913); Frdl. **12**, 462.

[4]) Bad., D.R.P. 421236 (1922).

[5]) Bad., D.R.P. 280882 (1913); Frdl. **12**, 461.

[6]) Bayer, D.R.P. 259037 (1911); Frdl. **11**, 641.

[7]) Bad., D.R.P. 260905 (1911); Frdl. **11**, 637; 264943 (1912); Frdl. **11**, 635; 384674 (1922); Frdl. **14**, 885; 424030 (1923).



Die letzte Verbindung wird mittels Terephthaloylchlorid dargestellt, das aber auch durch Diphenyl-4,4′-dicarbonsäurechlorid, durch Benzophenon-4,4′-dicarbonsäurechlorid und durch aliphatische Dicarbonsäurechloride wie Oxalylchlorid oder Adipinsäurechlorid ersetzt werden kann.

Gleichfalls Küpenfarbstoffe sind die Nitro- bzw. -Amino-anthrachinon-thiazole[1]). Sie färben graubraun bis rotbraun, Acylamino-anthrachinon-thiazole sehr kräftig gelb bis orangegelb.

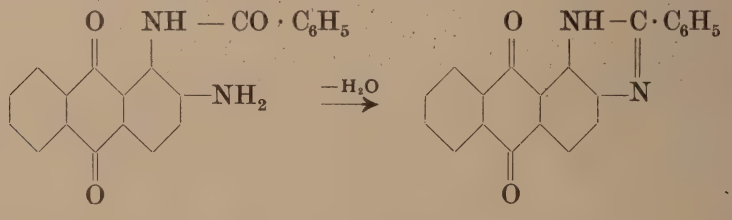
Die aus Ketonen entstehenden Dihydro-thiazole (*Thiazoline*) (s. o.) sind ausgesprochen *basisch*[2]).

## Imidazole.

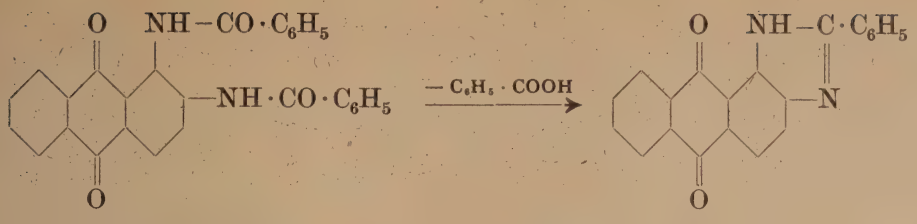
**Darstellung.** Analog den Oxazolen und Thiazolen sind sie auf zwei Wegen zu erhalten:

1. aus acylierten *o*-Diamino-anthrachinonen,
2. aus *o*-Diamino-anthrachinonen und Aldehyden oder deren Dichloriden, wobei zunächst Dihydro-imidazole entstehen.

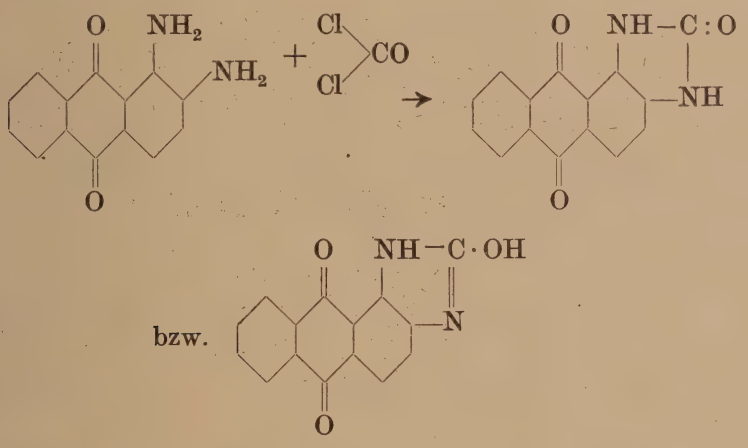
Von der *ersten Darstellungsweise* sind verschiedene Varianten beschrieben worden. Man kann natürlich das fertige Acylderivat der Wirkung wasserabspaltender Mittel, wie konzentrierter Schwefelsäure, unterwerfen, kann aber in einer Operation Acylierung und Ringschluß vereinigen[3]):

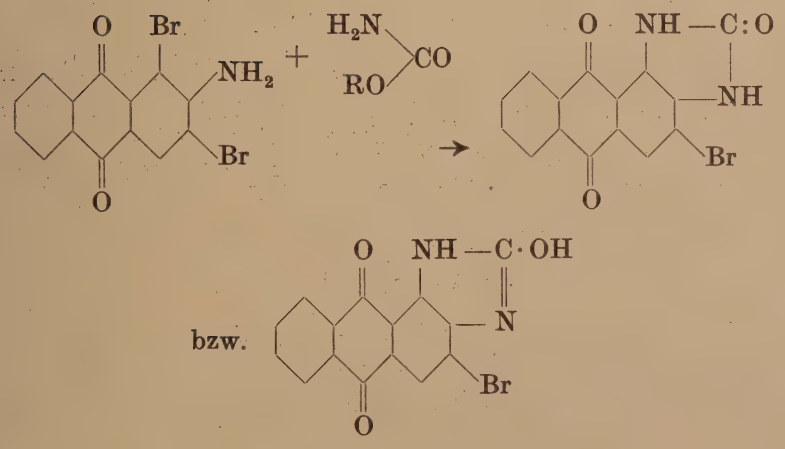


[1]) I. G., D.R.P. 436535 (1925).
[2]) Bayer, D.R.P. 253089 (1911); Frdl. **11**, 642.
[3]) Bayer, D.R.P. 238981 (1910); Frdl. **10**, 757.




Als *ringbildende Säure* sind organische Säuren von der Ameisensäure über Kohlensäure, Essigsäure, Benzoesäure bis herauf zu Anthrachinon- und Benzanthron-carbonsäuren verwandt worden und zwar in Form der Säuren selbst, der Chloride, der Anhydride, der Ester und sogar der Nitrile[1]). Im letzten Falle ist nicht ganz sicher, ob die Verseifung des Nitrils der Kondensation voraufgeht oder nicht. Kohlensäurederivate erzeugen natürlich $\mu$-Oxyimidazole (*Imidazolone*[2])), z. B.:

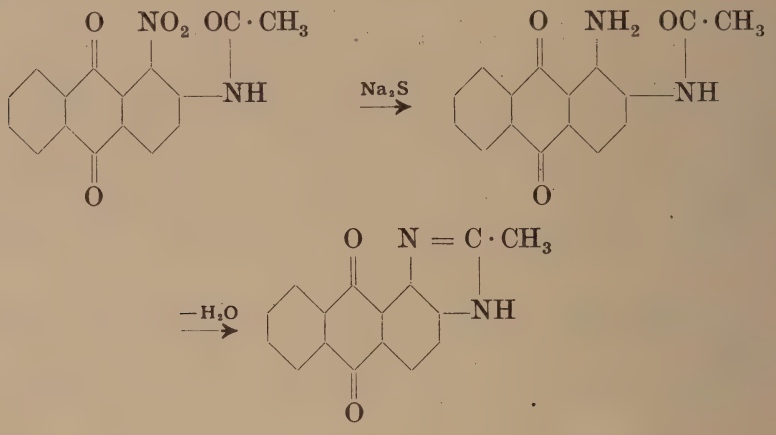


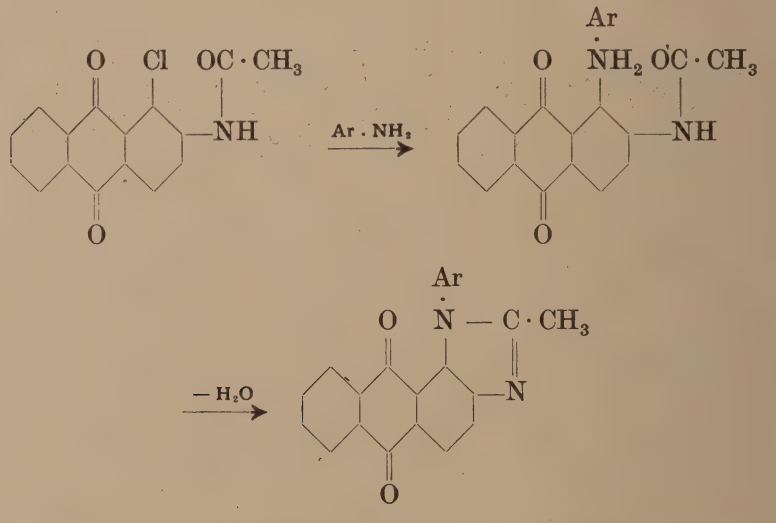

[1]) Bayer, D.R.P. 238981 (1910); Frdl. 10, 757. — Schaarschmidt, D.R.P. 251480 (1910); Frdl. 11, 645. — Ullmann und Junghans, A. 399, 332 (1913). — Schaarschmidt und Leu, A. 407, 176 (1915).

[2]) Bayer, D.R.P. 238981 (1910); Frdl. 10, 757. — Ullmann und Junghans, A. 399, 332 (1913).

Fernerhin braucht die zweite Aminogruppe noch nicht im Anthrachinonkern vorhanden zu sein, sondern kann eingeführt werden: entweder durch Reduktion von Nitrogruppen oder durch Ersatz sonstiger negativierender Radikale. So gibt nach Ullmann und Medenwald[1]) 1-Nitro-2-acetylamino-anthrachinon bei der Reduktion mit Natriumsulfid in Alkohol gleich ein Imidazol:



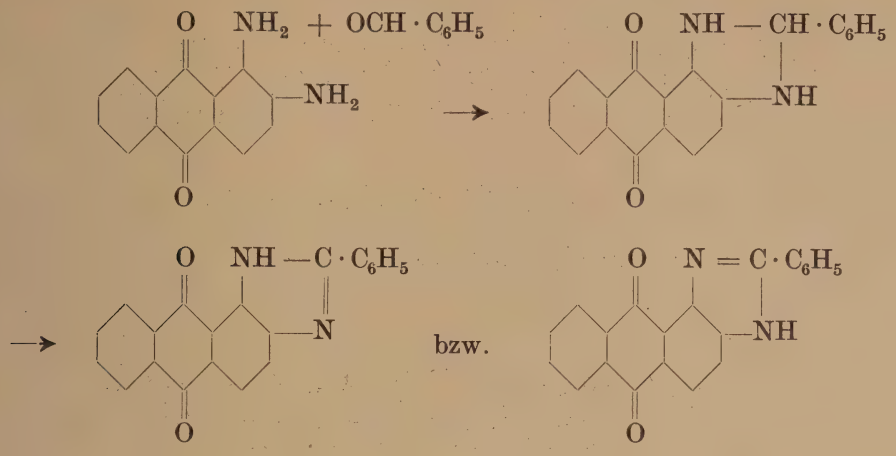

und *o*-Chlor-acylamino-anthrachinone geben beim Kochen mit aromatischen Aminen, säurebindenden Mitteln und etwas Kupfer ebenfalls sofort Imidazole[2]), z. B.:




Die *zweite Darstellungsweise*, bei der *o*-Diamino-anthrachinone mit Aldehyden oder deren Dichloriden kondensiert werden[3]), läßt *Dihydro-imidazole* als Zwischenprodukte erwarten, und diese sind beim Arbeiten mit milde wirkenden Kondensationsmitteln wie Pyridin tatsächlich zu erhalten, während sie beim Arbeiten mit konzentrierter Schwefelsäure nicht isolierbar sind.

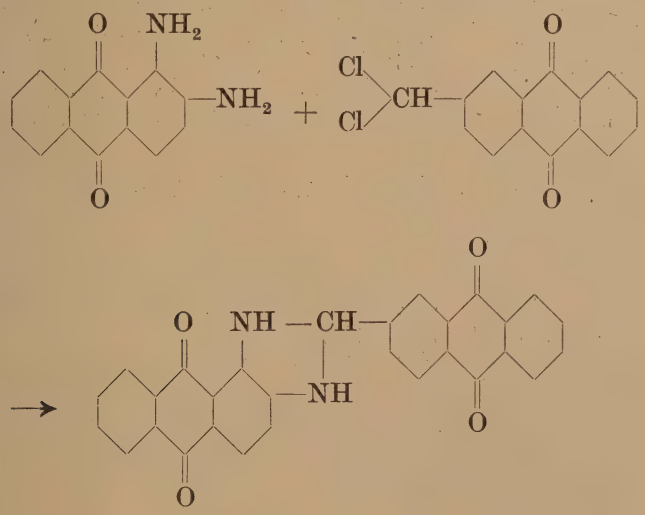
[1]) Ullmann und Medenwald, B. **46**, 1807 (1913).
[2]) Höchst, D.R.P. 298706 (1913); Frdl. **13**, 412.
[3]) Bayer, D.R.P. 238982 (1910); Frdl. **10**, 759; 247246 (1911); Frdl. **10**, 760.

Es sind recht unbeständige Verbindungen, die schon beim Erwärmen mit Nitrobenzol von 120° ab zu Imidazolen oxydiert werden[1]):



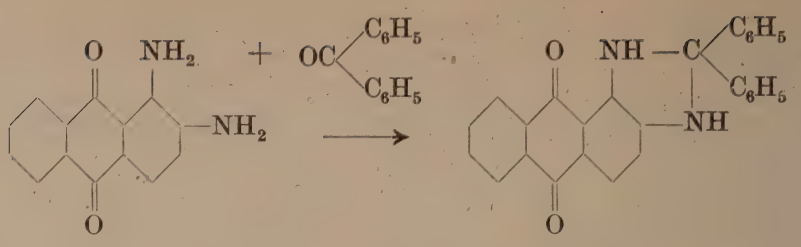

Anders als die übrigen Aldehyde verhält sich Chloral bei der Kondensation mit *o*-Diamino-anthrachinonen[2]).

Bei Anwendung von Aldehyd-chloriden ($\omega$-Dihalogen-methyl-kohlenwasserstoffen) hat man es nicht mit einer vorherigen Verseifung zum Aldehyd, sondern mit direkter Kondensation unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zu tun[3]):



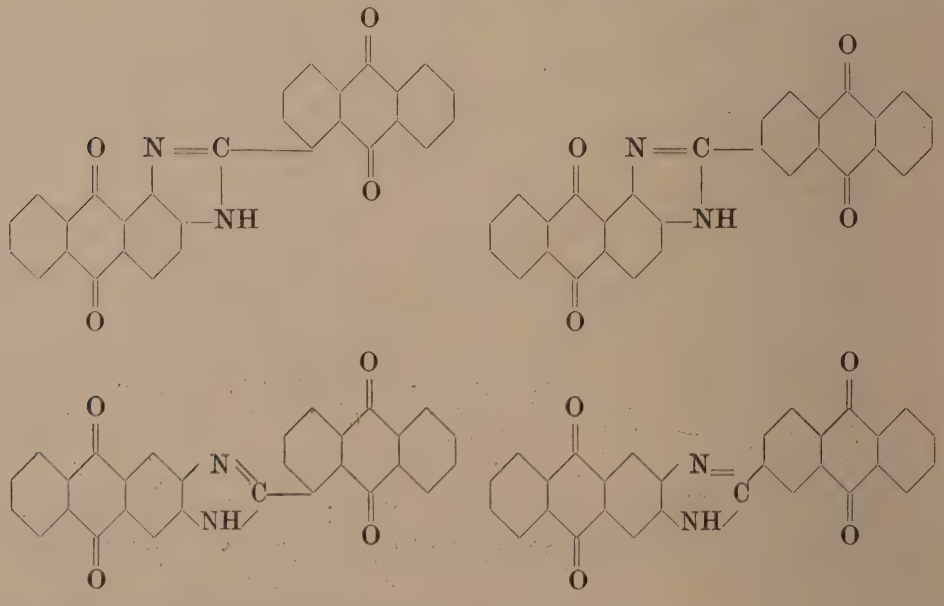

Dihydro-imidazolderivate sind auch mit Ketonen wie Aceton, Benzophenon oder Anthron zu erhalten[4]):

[1]) Bad., D.R.P. 261737 (1911); Frdl. **11**, 644. — Schaarschmidt und Leu, A. **407**, 176 (1915).
[2]) Höchst, D.R.P. 284207 (1913); Frdl. **12**, 459.
[3]) Schaarschmidt und Leu, A. **407**, 176 (1915).
[4]) Bayer, D.R.P. 264290 (1912); Frdl. **11**, 646.



**Eigenschaften.** Die Imidazole des Anthrachinons sind *amphoter*: sie bilden *farblose* Salze mit Mineralsäuren, *orange* gefärbte Alkalisalze mit überschüssigen Alkalien. Die Basizität der Imidazole nimmt aber mit steigendem Molekulargewicht so rasch ab, daß sich nur die beiden einfachsten Vertreter noch in Mineralsäuren lösen. Die sauren Eigenschaften scheinen im Gegenteil zuzunehmen. Groß ist die Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien; alkalische Reduktionsmittel greifen nur die Ringcarbonyle an[1]).

Bezüglich der Farbe und des Färbevermögens ist zunächst festzustellen, daß die einfachen Imidazole (1,2- und 2,3-Imidazolo-anthrachinon) nur schwach gelb gefärbt sind (im Gegensatz zu den violett bzw. rot gefärbten Diamino-anthrachinonen), und daß ihre Leukostufen keine Affinität zur Faser besitzen. Substituenten in $\mu$-Stellung rufen jedoch *Farbigkeit* und *Färbevermögen* hervor. So sind die $\mu$-Phenylderivate gelb und färben in der Küpe gelb (das 2,3-Derivat heller als das 1,2-Isomere). Auch die Imidazolone ($\mu$-Oxy-derivate) färben in der Küpe gelb an, freilich alkaliunecht[2]). Ausgesprochene Küpenfarbstoffe sind die $\mu$-Anthrachinonylderivate:



bzw. die Tautomeren[3]).

[1]) Schaarschmidt und Leu, A. **407**, 176 (1915).
[2]) Ullmann und Junghans, A. **399**, 332 (1913).
[3]) Zur Tautomerie vgl. Schaarschmidt und Leu, A. **407**, 182 (1915).

Tabelle 61.

**Mit Fünfringen kondensierte Anthrachinone.**

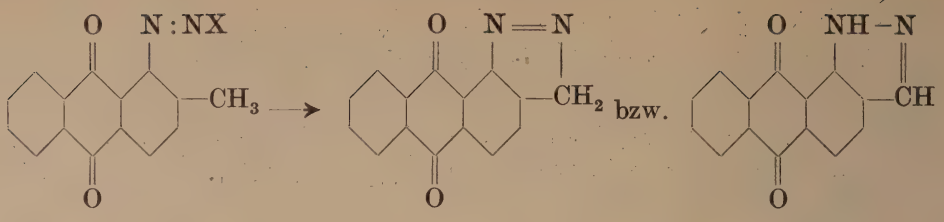
| | Schmelzpunkt | Farbe | Farbe der Lösung in $H_2SO_4$ | Autor |
|---|---|---|---|---|
| *lin.* Phthaloyl-hydrinden | 181° | fast farblos | — | v. Braun, Kirschbaum u. Schuhmann, B. 53, 1155 |
| *ang.* Phthaloyl-hydrinden | 108—110° | gelb | — | v. Braun, Kirschbaum u. Schuhmann, B. 53, 1155 |
| 2,2′-Dianthrachinonylen-1,1′-oxyd | — | gelb | orange | Scholl, Schwinger u. Dischendorfer, B. 52, 2254 |
| 4,4′-Dioxy-2,2′-dianthrachinonylen-3,3′-oxyd | 390—400° (Zers.) | gelb | braun | Scholl, B. 52, 1829 |
| *lin.* Diphthaloyl-carbazol | > 450° | goldgelb | rotviolett | Scholl u. Neovius, B. 44, 1249 |
| *lin.* Diphthaloyl-N-methyl-carbazol | > 400° | rötlichgelb | blauviolett | Ehrenreich, M. 32, 1103 |
| $\mu$-Methyl-anthrachinonylen-1(S),2-thiazol | 258° | gelbgrün | gelb | Höchst, D.R.P. 311906 |
| $\mu$-Phenyl-anthrachinonylen-1(S),2-thiazol | 273° | gelbgrün | olivbraun | Ullmann u. Junghans, A. 399, 345 |
| $\mu$-Phenyl-anthrachinonylen-1,2(S)-thiazol | 260° (korr.) | hellbraun | gelbbraun | Ullmann u. Junghans, A. 399, 345 |
| $\mu$-Phenyl-anthrachinonylen-2,3-thiazol | 336—337° (korr.) | schwach gelblich | orange | Ullmann u. Junghans, A. 399, 345 |
| Anthrachinonylen-1,2-imidazol | > 300° | schwach gelb | gelb | Schaarschmidt u. Leu, A. 407, 176 |
| Anthrachinonylen-2,3-imidazol | > 305° | schwach gelb | gelb | Schaarschmidt u. Leu, A. 407, 176 |
| $\mu$-Phenyl-anthrachinonylen-1,2-imidazol | 271° | gelb | gelb | Schaarschmidt u. Leu, A. 407, 176 |
| $\mu$-Phenyl-anthrachinonylen-2,3-imidazol | > 305° | gelb | gelb | Schaarschmidt u. Leu, A. 407, 176 |
| $\mu$-Methyl-anthrachinonylen-1,2-imidazol | 326° (korr.) | gelb | gelb | Ullmann u. Medenwald, B. 46, 1807 |
| Anthrachinonylen-1(N),2-isoxazol | ca. 250° (Zers.) | braungelb | — | Höchst, D.R.P. 360422 |
| 5,6,7,8-Tetrachlor-anthrachinonylen-1(N),2-isoxazol | 242° (Zers.) | grünlich-gelb | rot | Höchst, D.R.P. 360422 |

In Analogie zu Indanthren sind die Dihydro-imidazole bedeutend tiefer gefärbt als die Imidazole: das 1,2-Derivat nämlich violett, das 2,3-Derivat orange. In der Küpe färben sie in entsprechenden Tönen.

### Pyrazole (Indazole).

*o*-Diazo-methyl-anthrachinone geben beim Erwärmen in schwach saurer Lösung oder beim gelinden Erwärmen mit säurebindenden Mitteln wie Natriumcarbonat oder Pyridin oder schließlich beim Behandeln mit salpetriger Säure in Abwesenheit von Mineralsäuren Körper, die wohl als *Indazole* aufzufassen sind[1]):

[1]) Bayer, D.R.P. 269842 (1913); Frdl. 11, 651.



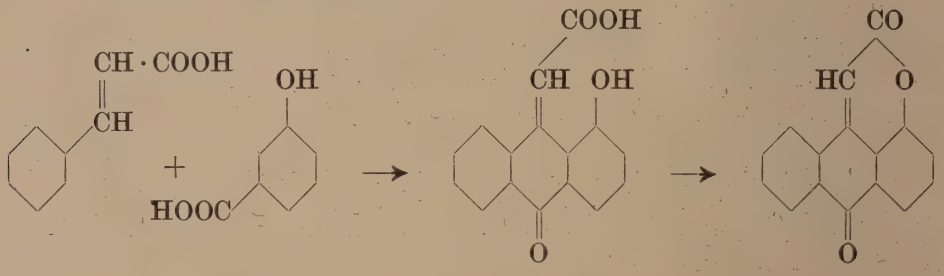

Sie gehen beim Behandeln mit Halogenen (z. B. Brom in Nitrobenzol, Chlor in Trichlorbenzol) in gelbe *Küpenfarbstoffe* von großer Echtheit über, die zum Teil halogenfrei, also durch bloße *Oxydation* entstanden sind[1]). Ähnliche, zum Teil angeblich identische Farbstoffe sollen mit Ferrichlorid, Aluminiumchlorid oder Schwefelsäure erhältlich sein[2]).

## 2. Mit Sechsringen kondensierte Systeme.

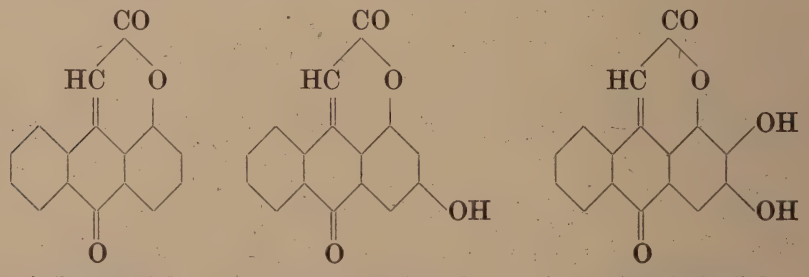
### *a) peri-Anellierte Anthrone.*

### Pyrono-anthrone („Anthracumarine").

Die sog. Anthracumarine werden durch „*Rufikondensation*" aus Zimtsäure und *m*-Oxy-benzoesäuren gewonnen. Im Falle der *m*-Oxybenzoesäure geht die Synthese folgendermaßen vor sich[3]):




Es findet also bei der Kondensation eine *Oxydation* statt. Nimmt man statt der *m*-Oxy-benzoesäure die symm. Dioxy-benzoesäure oder Gallussäure[4]), so werden die *Oxyderivate* des Anthracumarins erhalten:



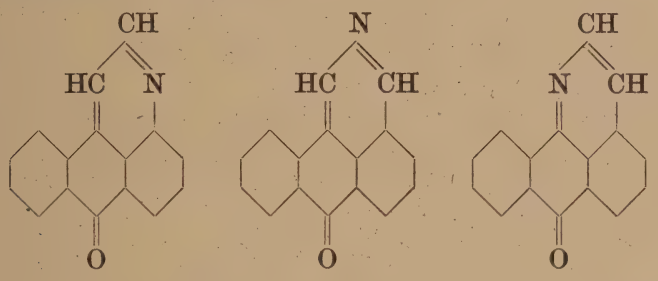

[1]) Bayer, D.R.P. 268505 (1913); Frdl. 11, 653.
[2]) Bayer, D.R.P. 280840 (1913); Frdl. 12, 460.
[3]) v. Kostanecki, B. 20, 3137 (1887).
[4]) Jacobsen und Julius, B. 20, 2588 (1887).

*Styrogallol* ist dadurch interessant, daß es, obwohl nur ein Hystazarinderivat, beizenfärbende Eigenschaften besitzt: es färbt auf Tonerdebeize orange.

Eine Reihe von *Chlor-* und *Amino-anthracumarinen* haben Minajew[1]) und Schüler dargestellt, so 4-Chlor-1,9-pyrono-anthron aus Zimtsäure und 6-Chlor-3-oxybenzol-1-carbonsäure, das 5- und 6-Chlor-1,9-pyrono-anthron aus den Chlor-zimtsäuren und *m*-Oxybenzoesäure. Im 4-Chlorderivat tauschten sie das Halogen gegen den Anilinrest aus. Das 5-Aminoderivat konnte auch direkt aus *m*-Amino-zimtsäure und *m*-Oxybenzoesäure gewonnen werden.

### Pyridino-anthrone (Anthrapyridone).

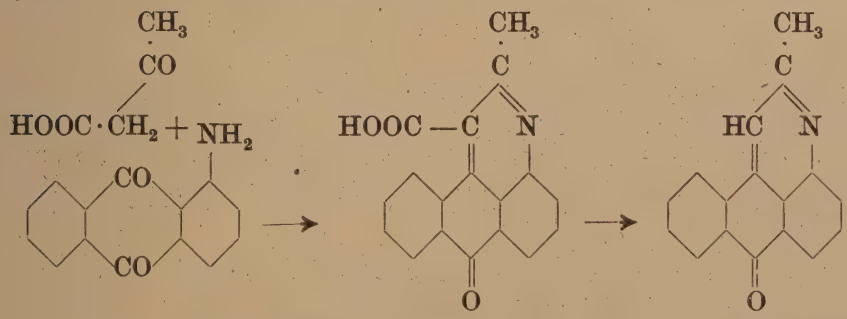
Es sind zwar mehr oder minder komplizierte Derivate von allen drei möglichen 1,9-Pyridino-anthronen



dargestellt worden, weitaus die meisten jedoch vom 1(N),9-Pyridino-anthron.

*1(N),9-Pyridino-anthron* selbst ist noch gar nicht bekannt, wohl aber zahlreiche Derivate, darunter einige *Py-α*-Alkyl- und Arylderivate, besonders zahlreich aber *Py-α*-Oxyderivate: die *Pyridono-anthrone oder Anthrapyridone.*

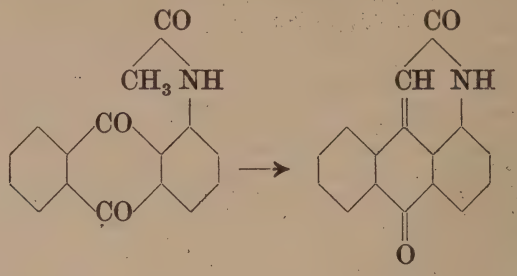
**Darstellung.** Eine allgemeine Methode zur Darstellung der *Py-α*-Alkyl- oder -Arylpyridino-anthrone ist die Kondensation von Methylketonen mit *α*-Amino-anthrachinonen in Gegenwart von Alkalien[2]). Mit Acetessigester ensteht zunächst eine Carbonsäure, die beim Sublimieren Kohlensäure abspaltet und dabei in das auch aus Aceton erhältliche Methyl-pyridino-anthron übergeht:



Viel größer ist die Zahl der *Pyridono-anthrone*, der sog. Anthrapyridone, die im Prinzip auch alle nach einer Methode gewonnen werden:

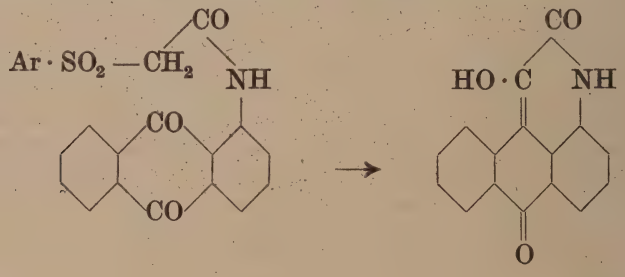
[1]) Minajew und Ripper, M. 42, 73 (1921). — Minajew, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54, 680 (1922). [2]) Bayer, D.R.P. 185548 (1906); Frdl. 9, 730.

nämlich durch Wasserabspaltung aus α-Acetylamino-anthrachinonen oder deren Derivaten:



Die Kondensation geht sehr gut beim Kochen mit Alkalien[1]) vor sich, man kann aber auch mit Ätzkali in hochsiedenden Medien[2]) oder ohne jedes Kondensationsmittel für sich auf höhere Temperaturen (bis 290°) erhitzen[3]). Da die Kondensation auch durch nicht-alkalische Kondensationsmittel wie Acetate oder Formiate bewirkt wird, kann vorteilhaft Acetylierung und Ringschluß in einer Operation vereinigt werden, indem man mit Acetanhydrid und solchen Salzen oder auch mit Oleum erhitzt[4]). Auch bei der Einwirkung anorganischer Säurechloride auf α-Acetylamino-anthrachinone scheinen Anthrapyridone zu entstehen[5]).

Eine Reihe von ω-Derivaten der α-Acetylamino-anthrachinone hat man ähnlicher Kondensation unterworfen. So geben Arylsulfon-acetylamino-anthrachinone in glatter Reaktion *Py-oxy-anthrapyridone*, wenn man sie mit Natronlauge und Alkohol erhitzt[6]). Der Arylsulfonrest wird bei dem Ringschluß abgespalten und durch eine Hydroxylgruppe ersetzt:



Das Kondensat aus α-Amino-anthrachinon und Malonester, das durch Erhitzen aus den Komponenten erhalten wird und ω-Carbäthoxy-α-acetylamino-anthrachinon ist, kann durch Alkalien zu einer *Pyridono-anthron-carbonsäure* kondensiert werden[7]). Diese Carbonsäure verliert bei ca. 280° Kohlensäure und gibt Anthrapyridon selbst:

---

[1]) Bayer, D.R.P. 192201 (1906); Frdl. 9, 732; 199713 (1907); Frdl. 9, 734.

[2]) Bayer, D.R.P. 203752 (1907); Frdl. 9, 735.

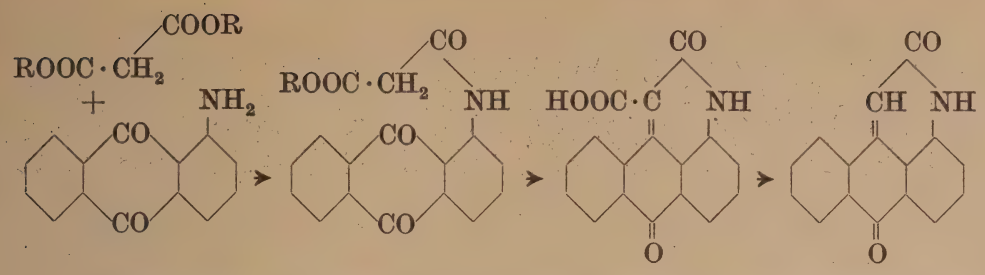
[3]) Bad., D.R.P. 191111 (1906); Frdl. 9, 786; 192970 (1906); Frdl. 9, 788; 216597 (1908); Frdl. 9, 738.

[4]) Bad., D.R.P. 198025 (1907); Frdl. 9, 779; 200015 (1907); Frdl. 9, 780; 212204 (1907); Frdl. 9, 738. — Bayer, D.R.P. 209033 (1907); Frdl. 9, 736.

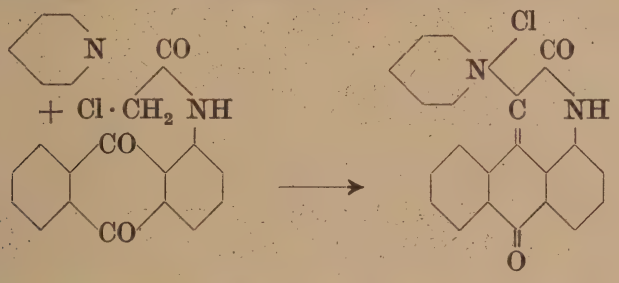
[5]) Bad., D.R.P. 198048 (1907); Frdl. 9, 789.

[6]) Höçhst, D.R.P. 284209 (1913); Frdl. 12, 421.

[7]) Höchst, D.R.P. 250885 (1911); Frdl. 11, 577.



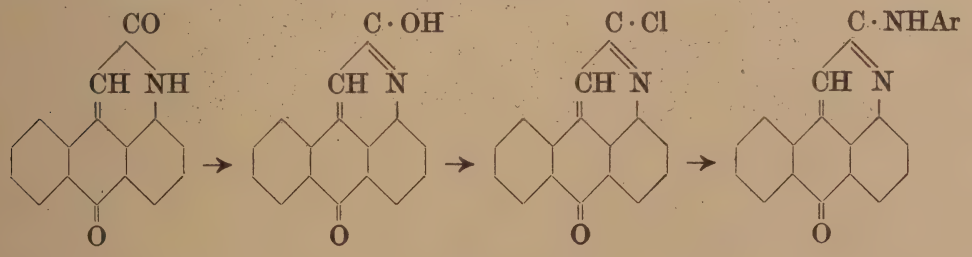
Führt man den Ringschluß bei $\omega$-Chlor-acetylamino-anthrachinonen mit tertiären Basen wie z. B. Pyridin durch, so findet außerdem noch Anlagerung der Basen unter Bildung quaternärer Salze statt[1]):



Von den im Seitenkern substituierten Anthrapyridonen haben die *Alkyl- und Aryl-aminoverbindungen* besonderes Interesse. Man erhält sie in üblicher Weise durch Austausch negativer Substituenten gegen Aminreste[2]). Auch Anthrachinonyl-aminreste hat man eingeführt, damit also Anthrimide synthetisiert, die gleichzeitig Anthrapyridone sind[3]). Der Pyridonringschluß und die Synthese des Anthrimids läßt sich dabei gut in einer Operation vereinigen[4]).

Beim *Sulfieren* von Arylamino-anthrapyridonen entstehen verschieden gefärbte Sulfosäuren je nach der Intensität der Sulfierung[5]).

Substitutionen im Pyridonkern können sehr leicht vorgenommen werden. So läßt sich die in den Enolformen der Anthrapyridone enthaltene Hydroxylgruppe vermittels Phosphorpentachlorid leicht durch Chlor ersetzen und dieses tauscht sich dann wiederum leicht gegen aromatische Aminreste, z. B. Anthrachinonyl-aminreste, aus[6]):



[1]) Bayer, D.R.P. 290984 (1914); Frdl. **12**, 505.

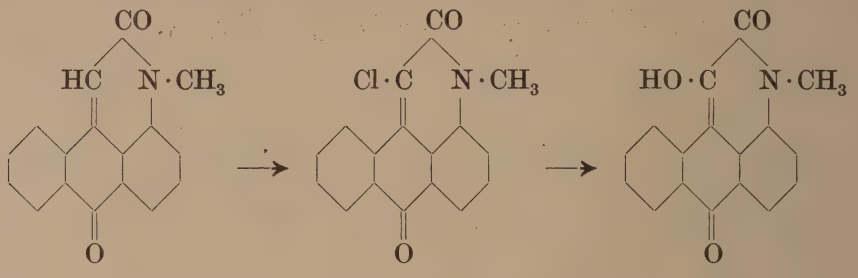
[2]) Bayer, D.R.P. 201904 (1907); Frdl. **9**, 736. — Bad., D.R.P. 205095 (1907); Frdl. **9**, 739.

[3]) Bayer, D.R.P. 194253 (1906); Frdl. **9**, 758. — Bad., D.R.P. 217395 (1907); 217396 (1907); Frdl. **9**, 772. [4]) Bad., D.R.P. 218161 (1907); Frdl. **9**, 773.

[5]) Bayer, D.R.P. 233126 (1909); Frdl. **10**, 609.

[6]) Höchst, D.R.P. 256297 (1911); Frdl. **11**, 579.

Beim Chlorieren von N-Methyl-anthrapyridon in Eisessig wird leicht ein Atom Chlor aufgenommen, das wegen seiner hohen Reaktivität wohl am Pyridinkern haftend anzunehmen ist[1]). Es läßt sich z. B. durch Kochen mit alkoholischem Kali gegen eine Hydroxylgruppe austauschen[2]):

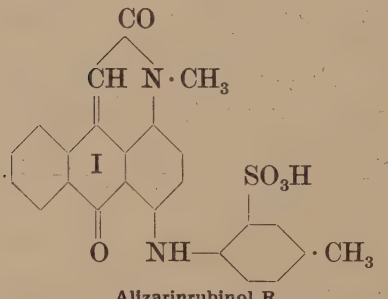



kann aber auch leicht durch Sulfhydryl- oder Aminreste ersetzt werden.

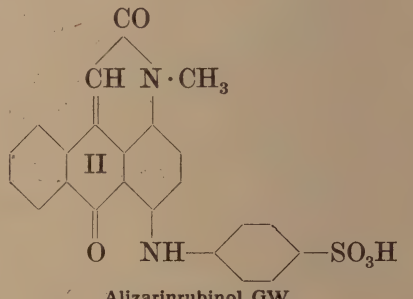
**Eigenschaften.** Die Pyridino- und Pyridono-anthrone sind, sofern keine Auxochrome zugegen sind, meist *gelb bis rotgelb* gefärbt; ihre Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure fluoreszieren oftmals gelb bis blau.

Einige Produkte, besonders die Arylamino-anthrapyridone, sind sehr wertvolle *Farbstoffe* von gutem Egalisierungsvermögen und großer Lichtechtheit. Die Arylamino-anthrapyridone selbst dienen als *Küpenfarbstoffe*, ihre Sulfosäuren sind brauchbare *Säurefarbstoffe*, und die oben erwähnten Pyridiniumsalze sind *basische Farbstoffe* von guten Echtheitseigenschaften. Die einfachste Verbindung färbt tannierte Baumwolle gelb. Als erste basische Anthrachinonfarbstoffe verdienen die Körper Beachtung.

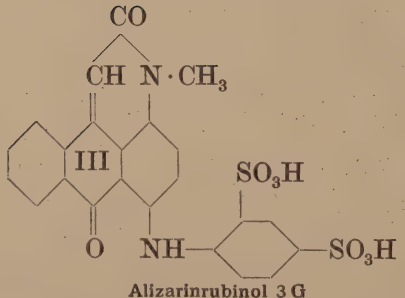
*Farbstoffe.*



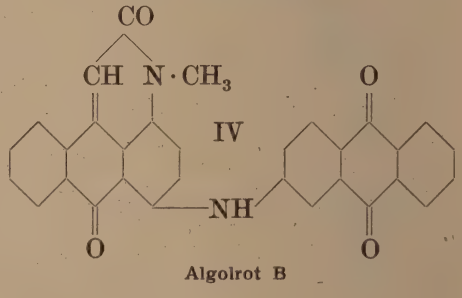

Alizarinrubinol R




Alizarinrubinol GW



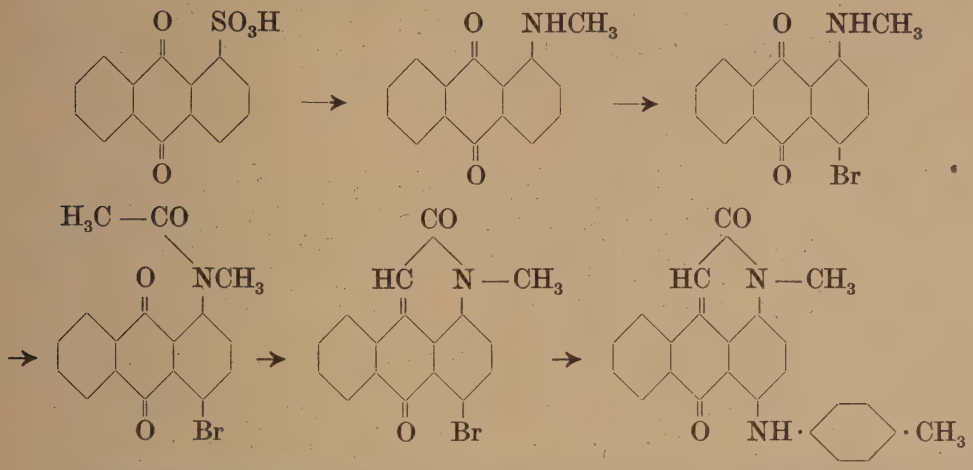

Alizarinrubinol 3 G




Algolrot B

[1]) Bayer, D.R.P. 264 010 (1912); Frdl. **11**, 580.
[2]) Bayer, D.R.P. 268 793 (1912); Frdl. **11**, 581.

**Alizarinrubinol R** (Bayer) (I) wird aus 4-Brom-1-acetyl-methylamino-anthrachinon dargestellt, indem man dieses zum Anthrapyridon kondensiert, dann mit *p*-Toluidin umsetzt und schließlich sulfiert[1]):

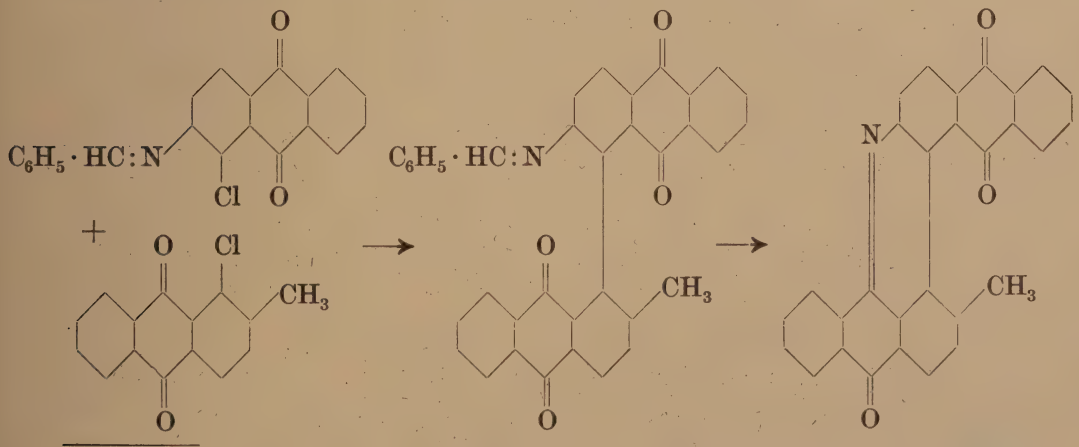


Es ist ein wertvoller, Wolle und Seide rein rot und lichtecht färbender Säurefarbstoff. Nahe verwandt sind die Marken

**Alizarinrubinol GW** (II) und **3 G** (III) aus Sulfanilsäure bzw. Anilin-disulfosäure statt *p*-Toluidin.

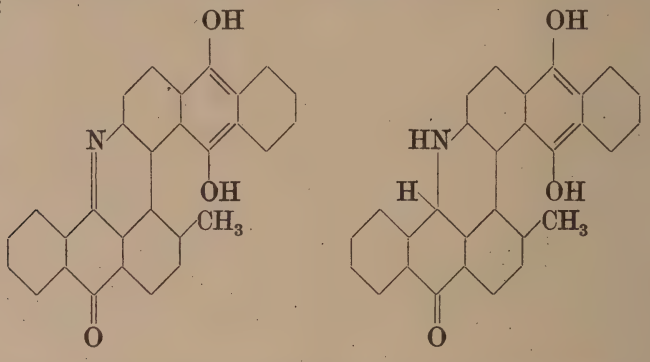
**Algolrot B** (Bayer) (IV), gleichzeitig ein Dianthrimid, kann sowohl aus 4-Brom-1,9-anthrapyridon und 2-Amino-anthrachinon als aus 4-Amino-1,9-anthrapyridon und 2-Brom-anthrachinon dargestellt werden[2]).

Sämtliche eben besprochenen Verbindungen sind Derivate des *1(N),9-Pyridino-anthrons*. Vom isomeren *1,9(N)-Pyridino-anthron* leitet sich ein kompliziertes Gebilde ab, welches besonders durch seine Überführbarkeit in Pyranthridon (vgl. S. 752) interessant ist[3]). Es entsteht neben Flavanthren und anderen Produkten, wenn das aus der Kondensation von 2-Methyl-1-chlor-anthrachinon und 2-Benzylidenamino-1-chlor-anthrachinon mittels Kupferpulver entstehende Gemisch der Verseifung unterworfen wird:

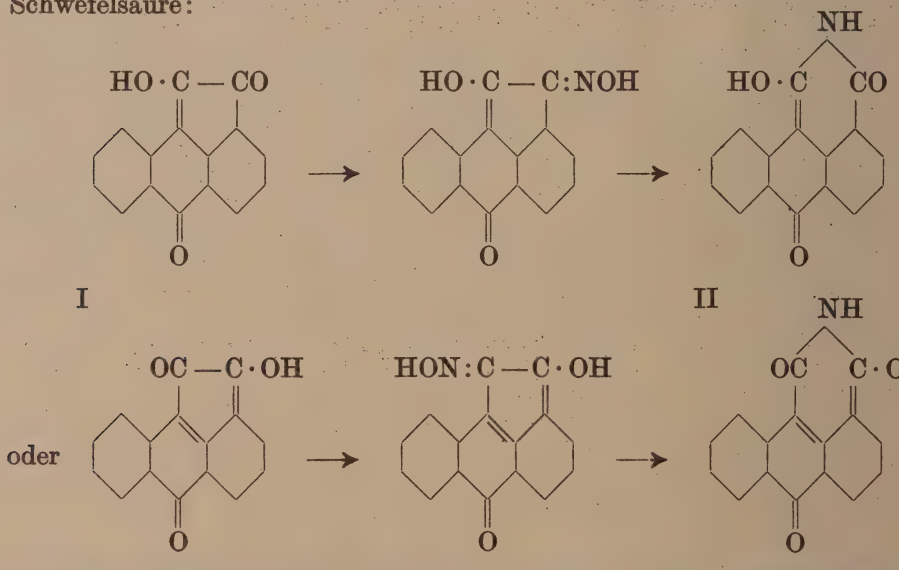


[1]) Bayer, D.R.P. 192201 (1906); Frdl. 9, 732; 201904 (1907); Frdl. 9, 736; 233126 (1909); Frdl. 10, 609. [2]) Bayer, D.R.P. 194253 (1906); Frdl. 9, 758.
[3]) Scholl und Dischendorfer, B. 51, 441 (1918).

Die Verbindung, die als ein *Anthrachinonylen-methyl-pyridino-anthron* bezeichnet werden kann, gibt bei gewöhnlicher Temperatur eine fuchsinrote, in der Hitze eine violett-blaue Küpe. Letztere geht sehr leicht wieder in die rote Küpe über, diese jedoch ist verhältnismäßig beständig. Da beide Küpen mit *p*-Brom-benzoylchlorid Bis-acylderivate geben, kann wohl angenommen werden, daß in der zweiten Stufe die Reduktion am Stickstoff erfolgt:




Ein Derivat des dritten möglichen Pyridino-anthrons, ein *C-Oxy-1,9-pyridino-anthron* (II) erhielten Liebermann und Kardos[1]) durch Beckmannsche Umlagerung des Oxims von Oxy-aceanthren-dion (I) mittels Schwefelsäure:

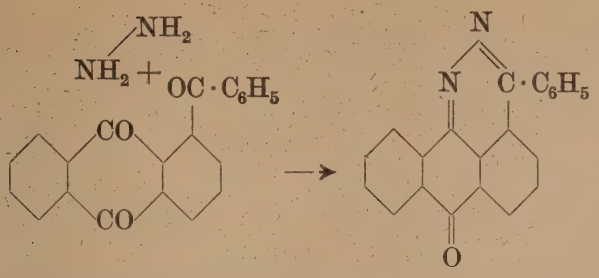



Bei der Kalischmelze gibt dieses Oxy-pyridono-anthron **Iso-aceanthrengrün** (vgl. S. 777).

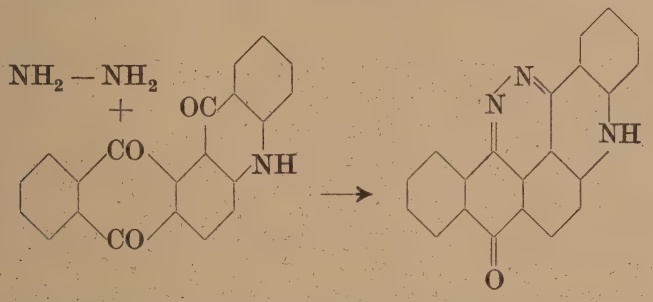
**Pyridazino-anthrone** (Anthrapyridazone).

*Py-C-Aryl-pyridazino-anthrone* (*o*-Azine) bilden sich nach Schaarschmidt[2]) aus aromatischen $\alpha$-Anthrachinonyl-ketonen unter der Einwirkung von Hydrazin mit größter Leichtigkeit:

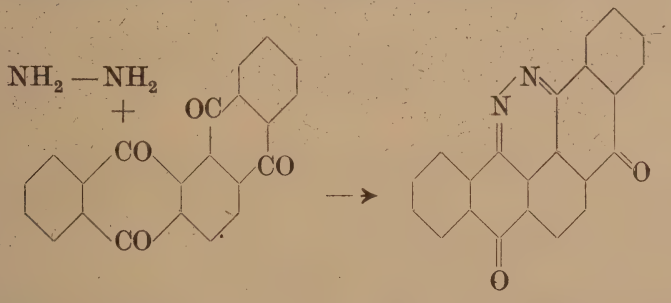
[1]) Liebermann und Kardos, B. 47, 1203 (1914).
[2]) Schaarschmidt, B. 48, 836 (1915).



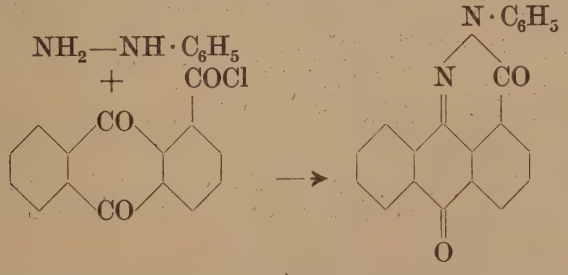
Analogen Bau weisen die *o*-Azine auf, die aus Hydrazin und denjenigen Anthrachinon-acridonen oder -thioxanthonen sich bilden, die ihre Carbonylgruppe in *peri*-Stellung zu einem Anthrachinoncarbonyl haben[1]):



desgleichen das Azin aus dem *ang.* Phthaloyl-anthrachinon (*ang.* Diphthaloylbenzol)[2]):



*Py-C-Oxy-pyradizino-anthrone oder Pyridazono-anthrone* können sehr leicht aus dem Chlorid oder Ester der Anthrachinon-1-carbonsäure und Hydrazinen erhalten werden[3]). Mit Hydrazin entsteht das Pyridazonanthron selbst, mit Phenylhydrazin sein N-Phenylderivat usw.:

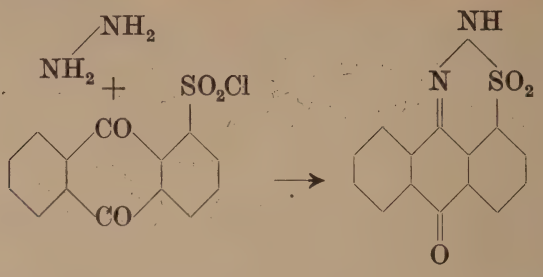


[1]) Ullmann, B. **43**, 539 (1910). — Ullmann und Sone, A. **380**, 340 (1911). — Bad., D.R.P. 248582 (1911); Frdl. **11**, 676; 254097 (1912); Frdl. **11**, 677.

[2]) Scholl und Neumann, B. **55**, 118 (1922).

[3]) Ullmann und v. d. Schalk, B. **44**, 128 (1911); A. **388**, 199 (1912). — Ullmann, D.R.P. 230454 (1909); Frdl. **10**, 751.

Geht man statt dessen von Anthrachinon-1-sulfochlorid aus, so entsteht das Schwefel-analogon[1]):



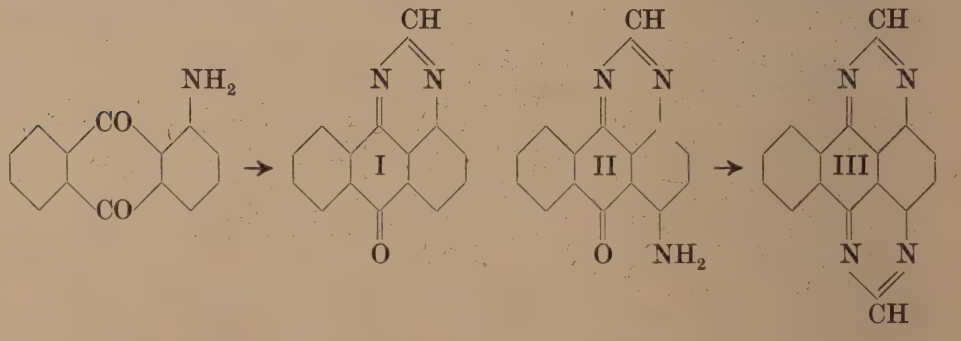
Die als Farbstoffe brauchbaren *Alkyl- oder Arylamino-pyridazon-anthrone* werden dargestellt, indem man von Halogen-anthrachinon-α-carbonsäuren ausgeht und nach dem Pyridazonringschluß die Halogenatome gegen die Aminoreste austauscht[2]).

Die Arylaminoderivate färben als Sulfosäuren gewöhnlich gelb bis orange, die Amino- und Alkylaminoderivate mit stark grünstichig gelber Nuance.

Auch Dianthrimide mit *peri*-anelliertem Pyridazonring sind dargestellt worden[3]). Von den beiden einfachsten Vertretern dieser Körper erwies sich das 4-(1-Anthrachinonylamino)-1,9-pyridazono-anthron als nicht verküpbar; das isomere 4-(2-Anthrachinonylamino)-1,9-pyridazono-anthron ist zwar verküpbar, aber kein wertvoller Farbstoff. Schließlich sind auch in den Pyridazinkern Anthrachinonylreste — an Stickstoff gebunden — eingeführt worden, jedoch ohne bemerkenswerte Ergebnisse[4]).

### Pyrimidino-anthrone (Anthrapyrimidone).

Pyrimidino-anthrone entstehen aus α-Amino-anthrachinonen und Säureamiden[5]); aus Formamid z. B. entsteht die Muttersubstanz, das 1,9-Pyrimidino-anthron (I), mit 1,4-Diamino-anthrachinon zunächst das 4-Amino-1,9-pyrimidino-anthron (II), weiterhin die Bis-pyrimidinoverbindung (III).



[1]) Ullmann und Kertész, B. 52, 545 (1919).

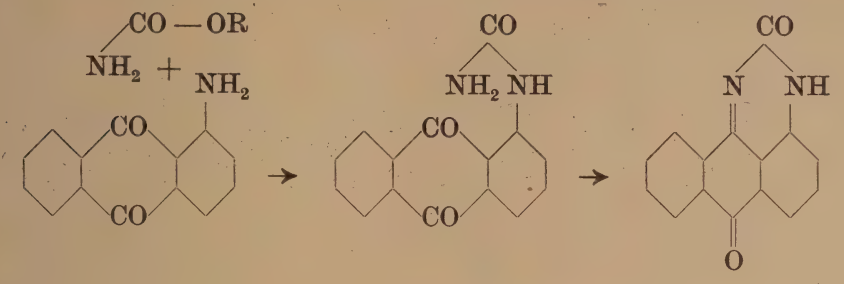
[2]) Ullmann und Minajeff, A. 388, 217 (1912). — Ullmann, D.R.P. 248998 (1911); Frdl. 11, 582. — Agfa, D.R.P. 271902 (1912); Frdl. 11, 583.

[3]) Ullmann und v. d. Schalk, A. 388, 199 (1912).

[4]) Ullmann und v. d. Schalk, A. 388, 199 (1912).

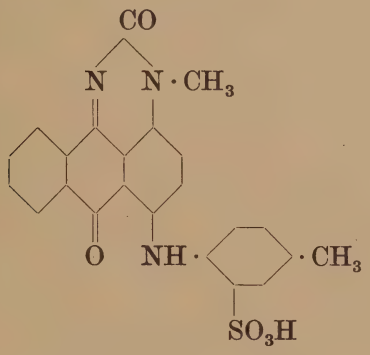
[5]) Bayer, D.R.P. 220314 (1908); Frdl. 9, 742.

Geht man von Amiden der Kohlensäure, also von Urethanen oder Harnstoff aus, so werden die Pyrimidono-anthrone oder Anthrapyrimidone erhalten, offenbar über den Harnstoff des Anthrachinons hinweg[1]):

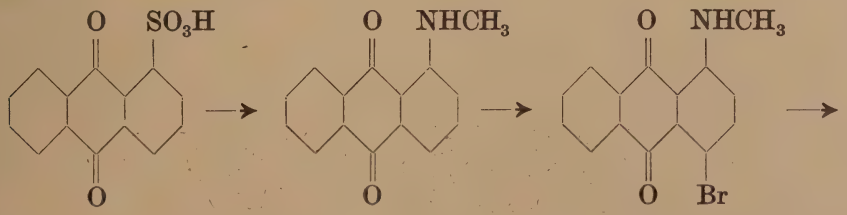


Diese Kondensation geht schon beim Erhitzen der Komponenten vor sich, wird aber durch Kondensationsmittel wie Zinkchlorid beschleunigt. Die Anthrapyrimidone besitzen zugleich *schwach saure* und *schwach basische* Eigenschaften. Die einfachen Derivate fluoreszieren in Lösung wenig, doch zeigt das aus dem 1,5-Diharnstoff entstehende Bis-pyrimidon in Schwefelsäure auffallend starke grüne *Fluoreszenz*.

Von den Anthrapyrimidonen ist ein schöner *Farbstoff* in praktischem Gebrauch, das **Alizaringeranol B** (Höchst):

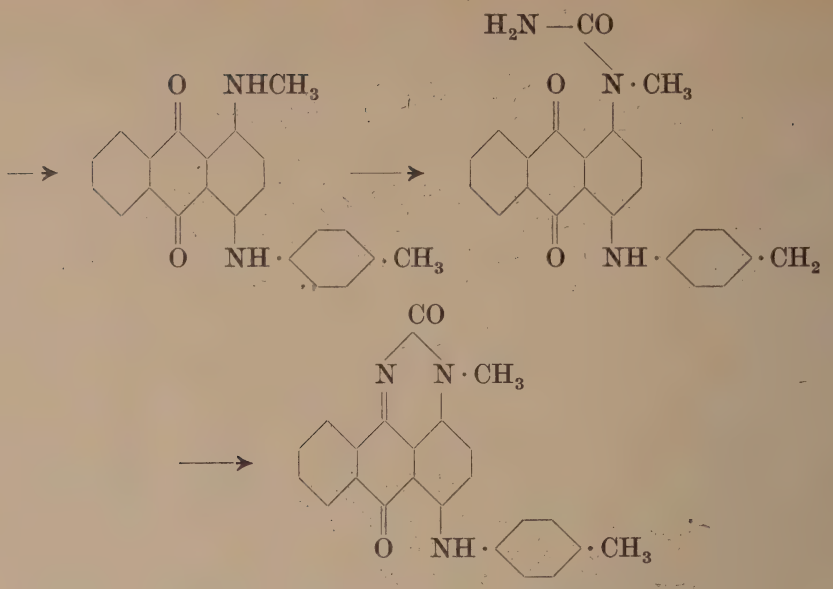


Man stellt es dar, indem man 1-Methylamino-4-*p*-toluidino-anthrachinon in den Harnstoff verwandelt, nunmehr den Pyrimidonring schließt und schließlich sulfiert[2]):



[1]) Höchst, D.R.P. 205035 (1907); 205914 (1907); Frdl. **9**, 740—741. — Bayer, D.R.P. 225982 (1908); Frdl. **10**, 752.

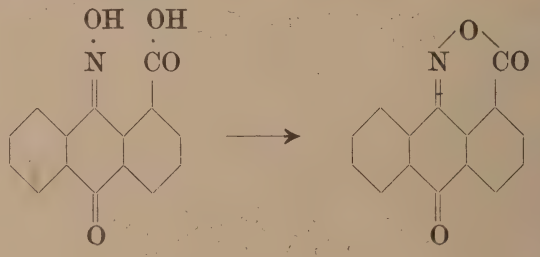
[2]) Bayer, D.R.P. 220314 (1908); Frdl. **9**, 742.



Es ist ein lebhaft violett färbender Wollfarbstoff.

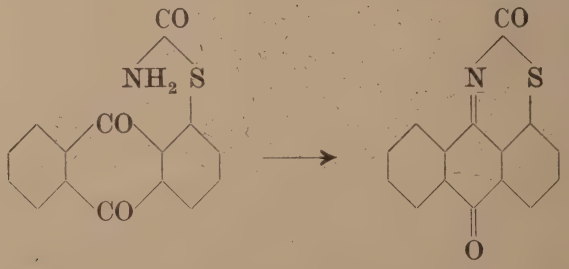
### Oxazino-anthrone.

Ein Oxazino-anthron haben Ullmann und v. d. Schalk[1]) aus Anthrachinon-9-oxim-1-carbonsäure bzw. aus Anthrachinon-1-carbonsäure und Hydroxylaminchlorhydrat erhalten:



### Thiazino-anthrone.

Thiazono-anthrone entstehen vielleicht durch Ringschluß aus den Verbindungen, die sich aus $\alpha$-Halogen-anthrachinonen und Thioharnstoffen bilden[2]). Diese Verbindungen sind wegen ihrer leichten Hydrolysierbarkeit zu Mercaptanen wohl als Derivate von solchen aufzufassen:

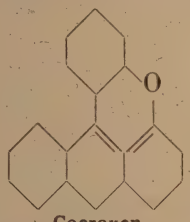


[1]) Ullmann und v. d. Schalk, B. 44, 128 (1911); A. 388, 199 (1912).
[2]) Höchst, D.R.P. 239762 (1909); Frdl. 10, 595.

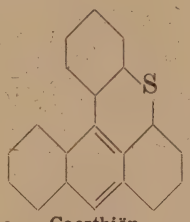
## Coeroxene, Coerthiene und Coeramidene.

An den Schluß der mit Sechsringen perikondensierten Anthrone seien diese 3 Gruppen gestellt. Sie leiten sich von Pyrano-, Penthiopheno- und Pyridino-anthronen durch weitere Zufügung mindestens eines Benzolkernes ab, können aber wegen ihrer besonderen Eigenschaften nur als Körperklasse für sich behandelt werden. Die in der Überschrift gegebenen Namen seien statt der schleppenden rationellen Benennungen beibehalten. Über die *Nomenklatur*[1]) sei folgendes vorausgeschickt:

Die Stammverbindungen heißen:



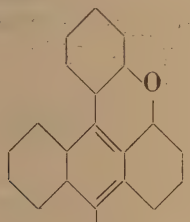
Coeroxen



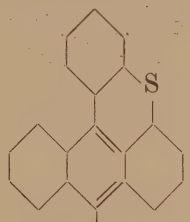
Coerthiën

Coeramiden

die Anthranole:



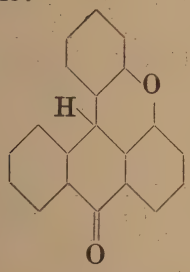
Coeroxenol



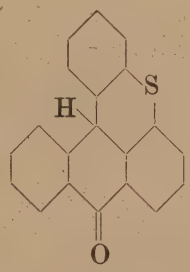
Coerthiënol

Coeramidenol

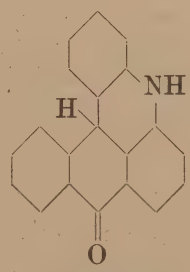
die Anthrone:



Coeroxon

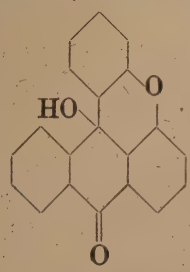


Coerthion

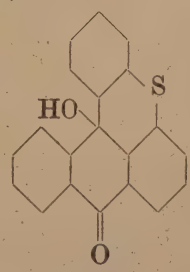


Coeramidon

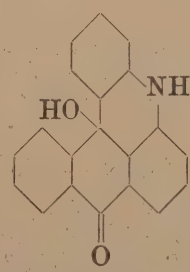
die Oxanthrone (Carbinolbasen):



Coeroxonol



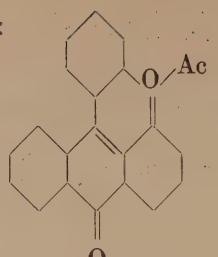
Coerthionol



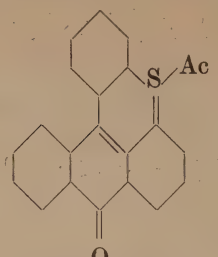
Coeramidonol

[1]) Decker, A. 348, 211 (1906).

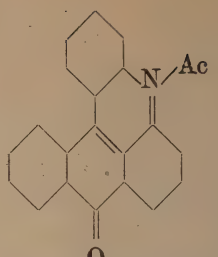
die Salze[1]):



Coeroxoniumsalze



Coerthioniumsalze



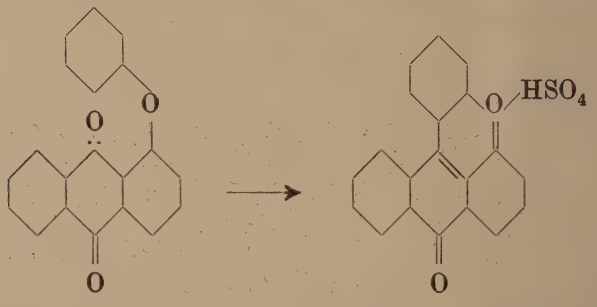
Coeramidoniumsalze

## Coeroxene.

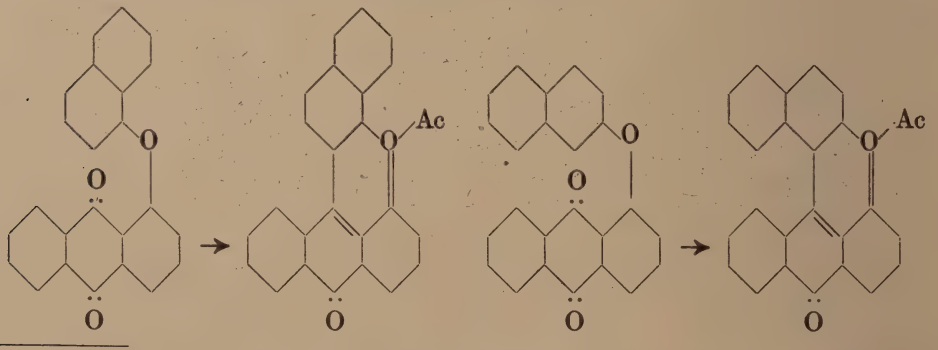
*Darstellung.*

Sie können entweder so dargestellt werden, daß von Anthrachinonderivaten ausgegangen und der *Pyranring aufgebaut* wird, oder auf die Weise, daß von Xanthenderivaten ausgegangen und der *Anthronring aufgebaut* wird.

1. Die erste Methode nimmt ihren Ausgangspunkt bei den Aryläthern der $\alpha$-Oxy-anthrachinone, die durch Erhitzen mit wasserabspaltenden Mitteln, am einfachsten Schwefelsäure von nur 60—80 % (um die Sulfierung zu vermeiden), in die *Sulfate der Coeroxoniumbasen* übergeführt werden[2]):




Die Methode kann auch auf andere Aryläther, z. B. die $\alpha$- und $\beta$-Naphthyläther des 1-Oxy-anthrachinons ausgedehnt werden[3]). Hierbei werden also „$\alpha$"- und „$\beta$"-Benzo-coeroxoniumsalze erhalten:

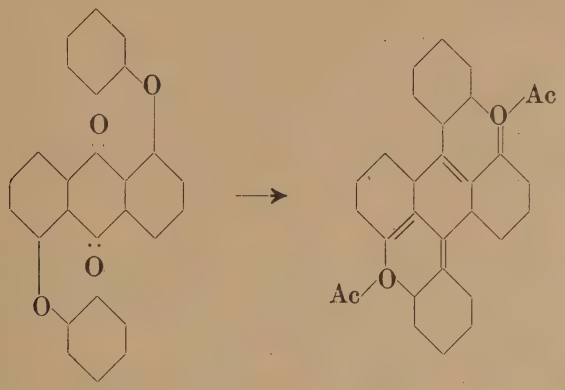



[1]) Statt der von Decker angewandten Formulierungen der Salze mit $p$-Bindungen wurden mit Kehrmann und anderen solche mit zwei Doppelbindungen vorgezogen.

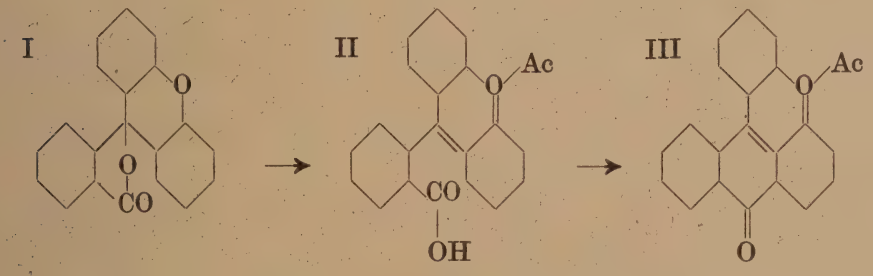
[2]) Decker, A. **348**, 231 (1906). — Bayer, D.R.P. 186882 (1906); Frdl. **9**, 837. — Decker und v. Fellenberg, A. **356**, 317 (1907).

[3]) Laube, B. **39**, 2245 (1906). — Decker, A. **348**, 233 (1906). — Bayer, D.R.P. 186882 (1906); Frdl. **9**, 837.

Viel schlechter sind die Ausbeuten an Coerbioxoniumsalz, wenn Äther von Dioxy-anthrachinonen, wie Anthrarufin, der Kondensation unterworfen werden[1]):




2. Bei der zweiten, älteren Methode wird, wie gesagt, von geeigneten Xanthenderivaten ausgegangen. Als solche kommen vor allem die *ms*-Phenyl-xanthen-carbonsäuren oder die Laktone der *ms*-Phenyl-xanthenol-carbonsäuren, wie sie im Fluoran (I) vorliegen, das über das Fluoransalz (II) hinweg Kondensation zum Coeroxoniumsalz (III) erleidet, wenn es mit rauchender Schwefelsäure (60% $SO_3$-Gehalt) unterhalb 40° behandelt wird[2]):




Dieses Verfahren liefert das Coeroxoniumsalz schnell und in guter Ausbeute, ohne daß dabei in wesentlichem Umfange Sulfierung stattfindet. Es ist von allgemeiner Anwendbarkeit und läßt sich auf Fluoreszeine und Galleine ausdehnen. Eine größere Zahl von Halogen-fluoreszeinen wurde in ähnlicher Weise — mit schwach rauchender oder mindestens wasserfreier Schwefelsäure — in Oxy-coeroxoniumsalze übergeführt[3]). Die älteste Synthese dieser Art hat A. v. Baeyer[4]) mit dem Gallein, einem Dioxy-fluoreszein ausgeführt, wobei der noch heute angewandte Farbstoff **Coerulein** entstand, von dem die ganze Gruppe ihren Namen hat:

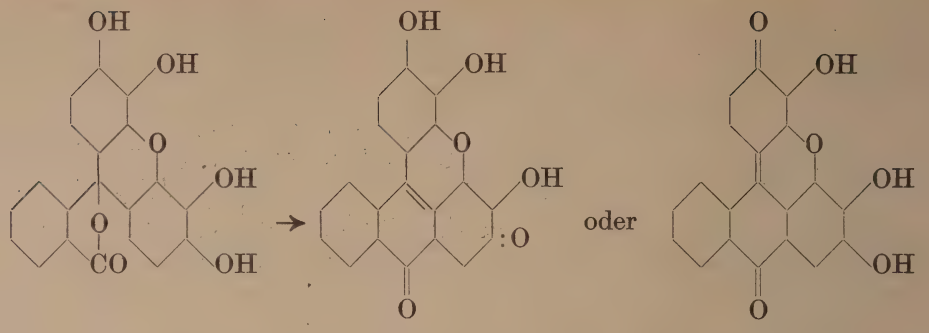
---

[1]) Decker und v. Fellenberg, A. **356**, 330 (1907).

[2]) Decker, A. **348**, 215 (1906). — Decker und v. Fellenberg, A. **356**, 323 (1907).

[3]) Höchst, D.R.P. 86225 (1895); Frdl. 4, 225. — Vgl. Bayer, D.R.P. 196752 (1907); Frdl. 9, 839. — Chem. Fabrik vorm. Sandoz, D.R.P. 257084 (1911); Frdl. 11, 717.

[4]) v. Baeyer, B. 4, 555, 663 (1871).




Coerulein besitzt wie Gallein nur drei freie Hydroxylgruppen[1]), enthält also eine *chinoide Gruppierung*. — Solche Coeroxenderivate (Coeruleine) lassen sich leicht mit Aminen kondensieren[2]).

Die aus den verschiedenen geschilderten Verfahren hervorgehenden Salze sind, wie in den Formeln angedeutet wurde, höchstwahrscheinlich als *Oxoniumsalze* aufzufassen. Mit Ammoniak werden aus ihnen die *Carbinolbasen*, *Coeroxonole* in Freiheit gesetzt, die durch außerordentliche Ätherifizierbarkeit ausgezeichnet sind. Es genügt dafür, die Salze oder die freien Basen mit Alkoholen kurze Zeit zu kochen[3]).

Die Coeroxonole geben zwei Reduktionsprodukte: die *Coeroxenole* (oder *Coeroxone*) und weiterhin die *Coeroxene*. Erstere entstehen bei der Reduktion nicht nur der Coeroxonole, sondern auch ihrer Oxoniumsalze mit Zink und Säure, Stannochlorid und Säure oder mit Jodwasserstoff[4]). Sie sind sehr oxydabel: bereits an der Luft gehen sie in die Carbinolbasen, in saurer Lösung natürlich in deren Salze über. Beständig sind dagegen die durch reduzierende Acetylierung gewinnbaren Acetylderivate.

Erwähnt sei noch die direkte Synthese[5]) des Coeroxenols aus Phenylxanthen-carbonsäure (vgl. das Schema).

*Coeroxen*, das letzte Reduktionsprodukt und die Muttersubstanz der ganzen Gruppe entsteht beim Kochen des Coeroxenols mit Jodwasserstoffsäure (D:1,6) und Phosphor, sowie bei der Zinkstaubdestillation des Coeroxenols; wie es scheint, auch bei der Zinkstaubdestillation des Fluorans[6]). In saurer Lösung lassen sich die Coeroxene direkt zu Coeroxoniumsalzen oxydieren, ohne daß Zwischenprodukte auftreten.

*Eigenschaften.*

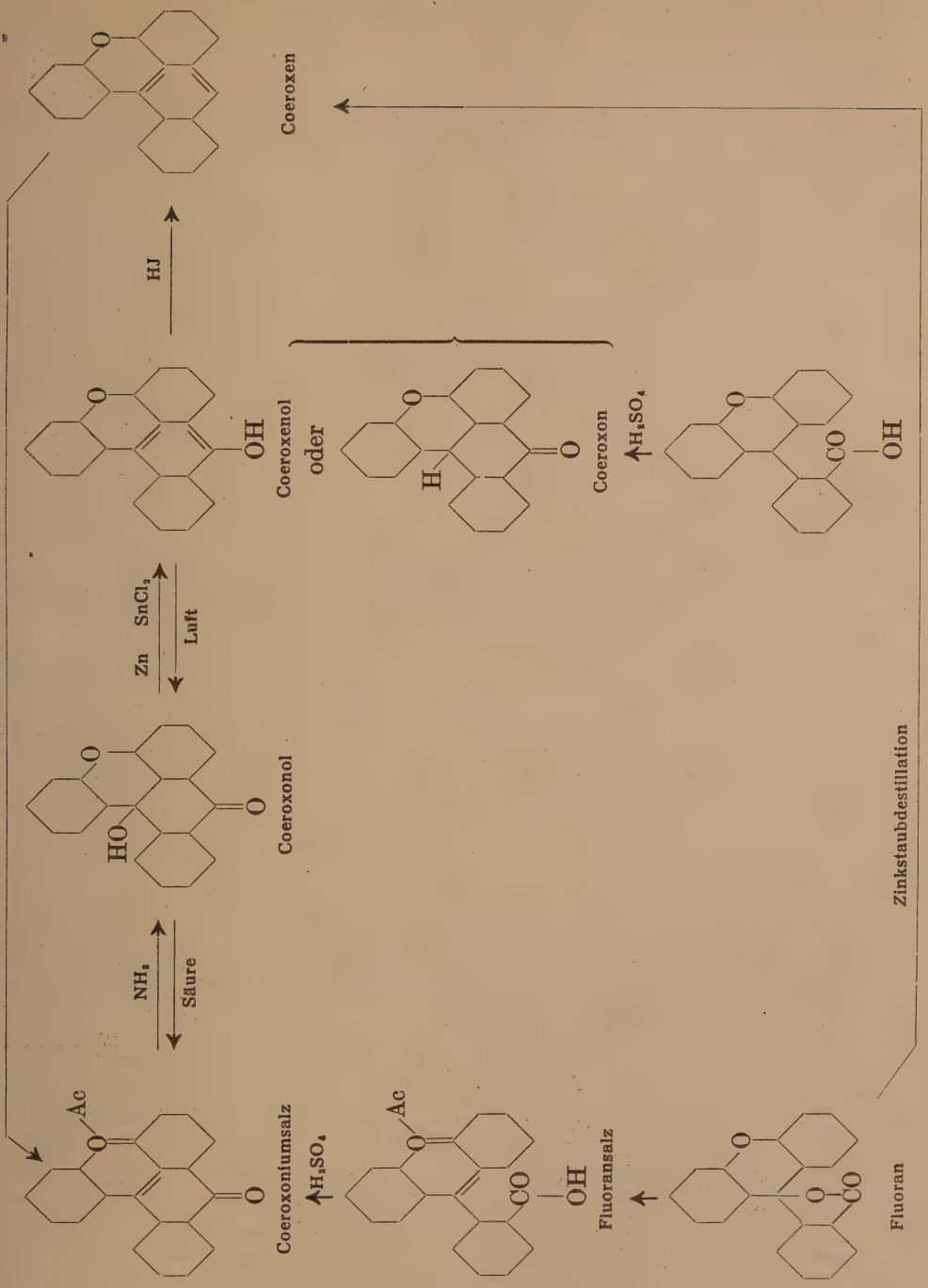
Die *Coeroxene* sind tief gelb und weisen in Lösung intensiv gelbgrüne Fluoreszenz auf. In Laugen und Säuren sind sie unlöslich. Coerbioxen ist orangerot, in Lösung grün fluoreszierend; es ist unzersetzt sublimierbar.

Die *Coeroxenole* (*Coeroxone*) sind gleichfalls gelb gefärbt und von prachtvoll gelbgrüner oder gelbroter Fluoreszenz in Lösung. Sie lösen sich in Alkalien beim Erwärmen mit stark roter bis violetter Farbe auf, bilden aber keine Salze mit Säuren.

---

[1]) Orndorff und Brewer, Am. **23**, 425 (1900); **26**, 96 (1901).
[2]) Farbw. vorm. Durand, Huguenin & Co., D.R.P. 294447 (1913); Frdl. **13**, 417.
[3]) Decker, A. **348**, 218 (1906). — Laube, B. **39**, 2245 (1906).
[4]) Decker, A. **348**, 225 (1906). — Laube, B. **39**, 2245 (1906).
[5]) Decker, A. **348**, 227 (1906). [6]) Decker, A. **348**, 229 (1906).

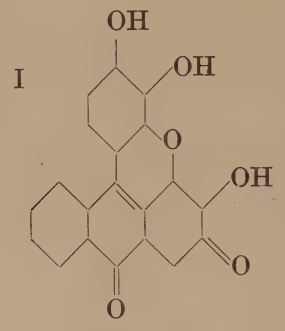
**Schema 20: Synthese und Reduktion der Coeroxoniumsalze.**



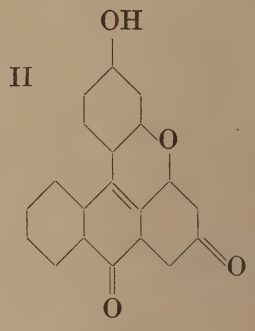

Die *Coeroxonole* (*Carbinolbasen*) endlich sind farblos, ohne Fluoreszenz; ihre Salze, die oft erwähnten *Coeroxoniumsalze* sind jedoch dunkelrot gefärbt. Die tiefe Farbe ist vor allem der Anwesenheit des Phenyl-xanthylium-Systems zuzuschreiben, wenn auch die Carbonylgruppe zur Farbvertiefung

beiträgt. Die Salze bilden mit Eisenchlorid *Doppelsalze*, die wegen ihrer Unlöslichkeit in kalter Salzsäure zur Abscheidung der Verbindungen sehr geeignet sind. Von besonderer Farbtiefe sind die Salze und Doppelsalze der Benzo-coeroxoniumbasen.

Den Charakter von Beizenfarbstoffen besitzen die *Oxy-coeroxonole* oder *Coeruleine*. Unter ihnen sind die folgenden noch heute in Anwendung befindliche **Farbstoffe:**




Coerulein A




Coerulein B

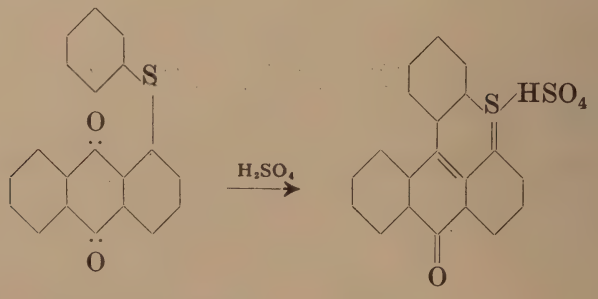
**Coerulein A** (v. Baeyer) (I), aus Gallein und konzentrierter Schwefelsäure bei 200° oder besser beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure entstehend[1]), färbt auf Chrom- oder Nickelbeize olivgrün. Die Färbungen sind sehr waschecht und ziemlich lichtecht. Besondere Verwendung findet es im Kattundruck.

**Coerulein S**, die Bisulfitverbindung des vorigen, ist für die Zwecke der Druckerei besonders geeignet.

**Coerulein B** (Höchst) (II), aus Fluoreszein und Schwefelsäure (rauchend) erhältlich, färbt auf Chrombeize blau[2]).

## Coerthiene.

Zur *Darstellung* der Coerthioniumsalze ist nur die eine der bei den Coeroxoniumsalzen angegebenen Methoden angewandt worden, diejenige, die sich der α-Anthrachinonyl-äther bedient. Man hat also nur von aromatischen α-Anthrachinonyl-thioäthern auszugehen, um auf die oben geschilderte Weise zu *Coerthioniumsalzen* zu gelangen[3]):




[1]) v. Baeyer, B. 4, 556, 663 (1871).
[2]) Höchst, D.R.P. 86225 (1895); Frdl. 4, 225.
[3]) Decker, A. 348, 238 (1906). — Bayer, D.R.P. 186882 (1906); Frdl. 9, 837. - Decker und v. Fellenberg, A. 356, 325 (1907).

Man hat auch Dianthrachinonyl-sulfide mit mindestens einem α-Anthrachinonylrest ähnlicher Behandlung mit Schwefelsäure unterworfen und gleichfalls Coerthioniumsalze erhalten[1]).

Anthrachinon-bis-arylthioäther sind nicht auf gleiche Weise wie die Monoäther zu Coerthioniumsalzen zu kondensieren[2]). Sie erfordern Erhitzen auf 200° mit 90 %iger Schwefelsäure, wobei starke Sulfierung eintritt, oder mehrtägiges Erhitzen mit Phosphorsäure auf 200°.

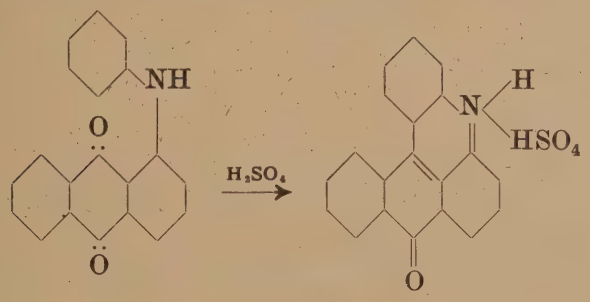
Die Salze geben mit Alkalien und bei hinreichendem Verdünnen mit Wasser die den Coeroxenolen entsprechenden *Coerthionole* (*Carbinolbasen*), deren Reduktion zu den *Coerthienolen* führt. *Coerthien*, das Endglied der Reihe, ist noch nicht dargestellt.

In ihren *Eigenschaften* gleichen die Schwefel-Isologen sehr den Coeroxenderivaten. Die aus Dianthrochinonyl-sulfiden erhaltenen Produkte sind Küpenfarbstoffe. Coerbithien ist orangerot, sublimierbar.

### Coeramidene.

Für diese Gruppe kommen wieder zwei Darstellungsmethoden in Frage: 1. aus α-Arylamino-anthrachinonen und 2. aus Acridinen. Es liegen aber die Verhältnisse insofern umgekehrt wie bei den Coeroxenen, als sich hier, bei den Coeramidenen, das erste Verfahren größerer Anwendung erfreut.

1. Bei dem Ringschluß in α-Arylamino-anthrachinonen




gilt es wiederum, Sulfierung zu vermeiden, weshalb man entweder Schwefelsäure überhaupt vermeidet und dafür mit Phosphorpentoxyd, Orthophosphorsäure oder Zinkchlorid arbeitet, oder wasserhaltige, nur 60—80 %ige Schwefelsäure bei ca. 150° zur Einwirkung gelangen läßt[3]). Chlorsulfonsäure wirkt oft schon bei Zimmertemperatur[4]).

Man hat auf diese Weise auch 1,4- und 1,5-Bis-arylamino-anthrachinone mit weit besseren Erfolg als die entsprechenden O- und S-Derivate der Kondensation unterworfen, und selbst 1-Arylamino-anthrachinon-2-carbonsäuren[5]) gehen bei ähnlicher Behandlung z. T. in Acridinderivate über, während freilich die Hauptmenge das Acridon liefert:

---

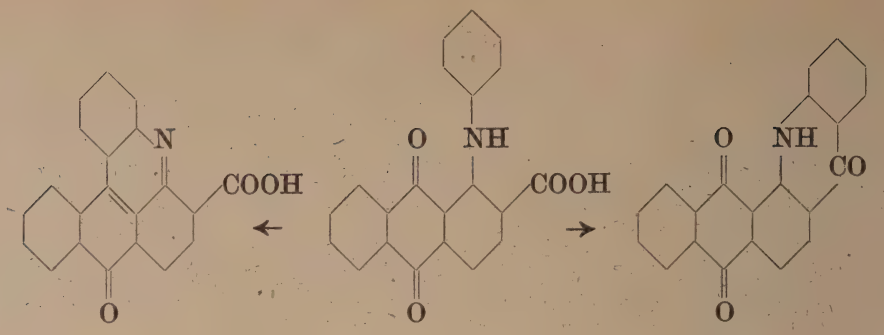
[1]) Bayer, D.R.P. 252530 (1911); Frdl. 11, 608.

[2]) Decker und v. Fellenberg, A. 356, 335 (1907).

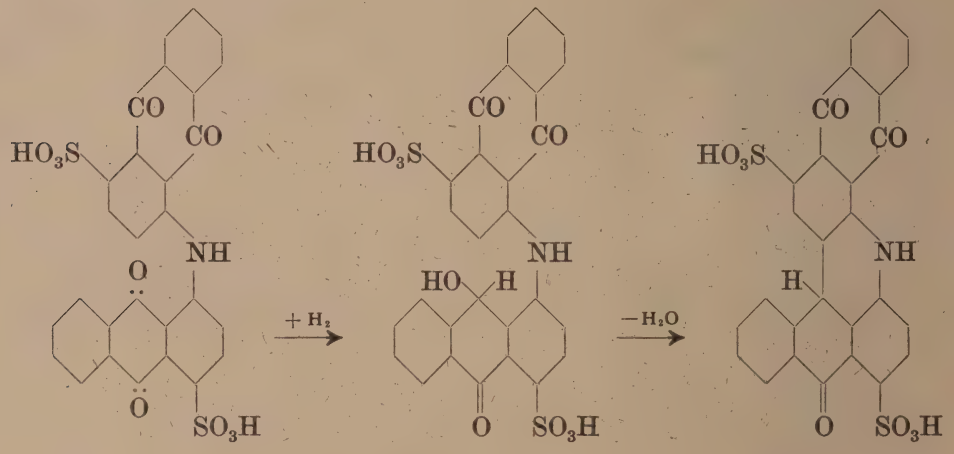
[3]) Bayer, D.R.P. 126444 (1900); Frdl. 6, 419. — Agfa, D.R.P. 258808 (1910); Frdl. 11, 684. — Vgl. Höchst, D.R.P. 272614 (1912); Frdl. 11, 690; ferner 265725 (1912); Frdl. 11, 689; 269749 (1913); Frdl. 11, 690.

[4]) Bayer, D.R.P. 239544 (1910); Frdl. 10, 638.

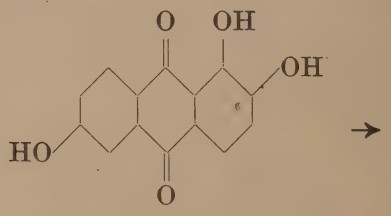
[5]) Bayer, D.R.P. 262469 (1912); Frdl. 11, 687.



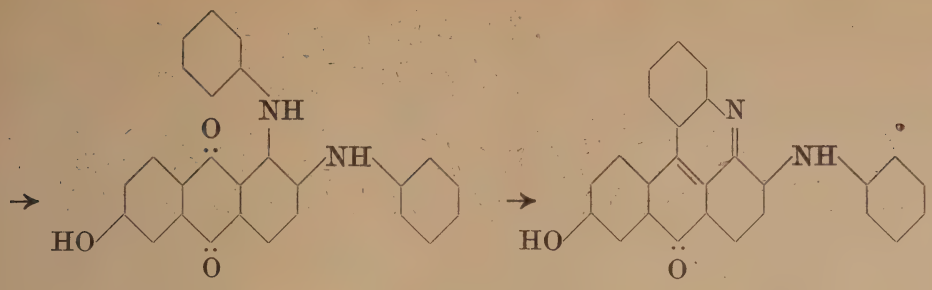

Auch Dianthrachinonyl-amine mit mindestens einem $\alpha$-Anthrachinonylrest und auch wohl Anthrachinonyl-amino-fluorenone und -phenanthrenchinone sind der Reaktion zugänglich[1]). Gewisse Anthrimide scheinen bereits bei der Reduktion mit wäßrigen Alkalisulfiden Ringschluß zu Coeramidonen zu erleiden[2]), z. B.:



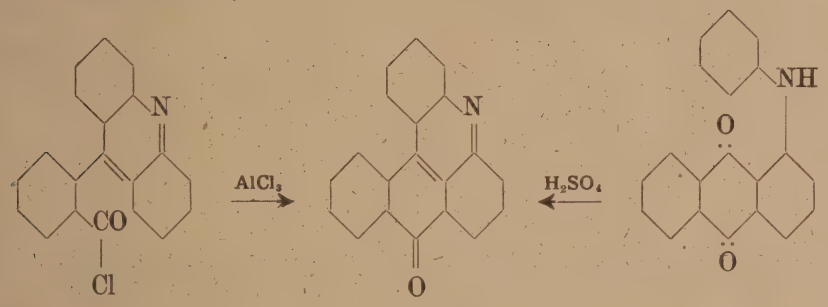

Ganz ohne Kondensationsmittel oder mit ganz wenig Stannochlorid kommt man aus, wenn Alizarin und seine Oxyderivate (die Purpurine und Bordeaux) mit aromatischen Aminen bis gegen 200° erhitzt werden[3]). Es findet dann Austausch der Hydroxylgruppen gegen Aminreste und Ringschluß mit dem $\alpha$-ständigen Rest in einer Operation statt, z. B.:



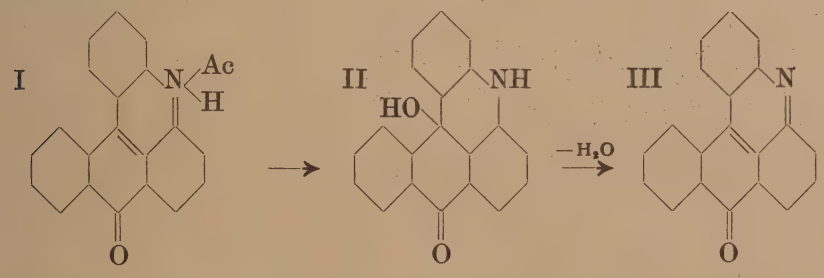

[1]) Bayer, D.R.P. 239544 (1910); Frdl. **10**, 638. — Bad. D.R.P. 269194 (1911); Frdl. **11**, 693.
[2]) I. G., D.R.P. 436539 (1924).
[3]) Bad., D.R.P. 330572 (1914); Frdl. **13**, 414.



2. Der Weg vom Acridinderivat zum Coeramidenderivat diente vor allem zum exakten Nachweis der Acridinnatur des letzteren. Diphenylamin wurde zunächst mit Phthalanhydrid zur Acridyl-benzoesäure (Phenyl-acridincarbonsäure) kondensiert, deren Chlorid mit Aluminiumchlorid in dasselbe Produkt überging, das auch durch Wasserabspaltung aus 1-Anilino-anthrachinon zu erhalten ist[1]):



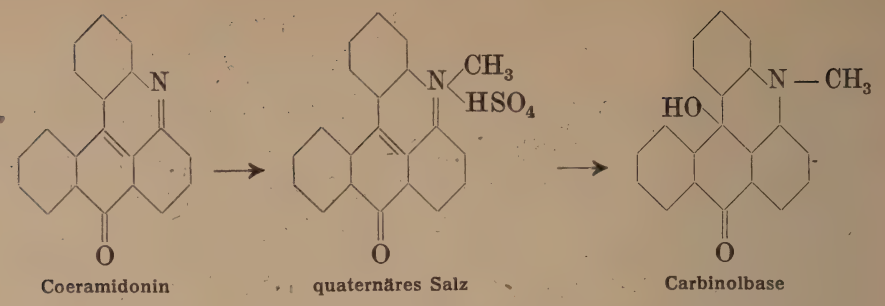
Die aus diesen Synthesen hervorgehenden Produkte sind Basen; sie liegen also zunächst in Form der *Coeramidoniumsalze* (I) vor, aus denen sich durch Lauge jedoch keine den Coeroxonolen entsprechenden *Carbinolbasen*, (II), sondern nur *Coeramidonine* (III) abscheiden lassen, die also unter Wasseraustritt aus den Hydratbasen (II) entstehen[2]):



Solche Anhydro-Carbinolbasen finden sich bei den Coeroxonium- und Coerthioniumverbindungen natürlich nicht. Eine Carbinolbase kann jedoch auch bei den Coeramidoniumverbindungen existieren, wenn das Wasserstoffatom am Stickstoff alkyliert ist. Zu solchen *quaternären Salzen* gelangt man leicht vom Coeramidonin durch Behandeln mit Dimethylsulfat:

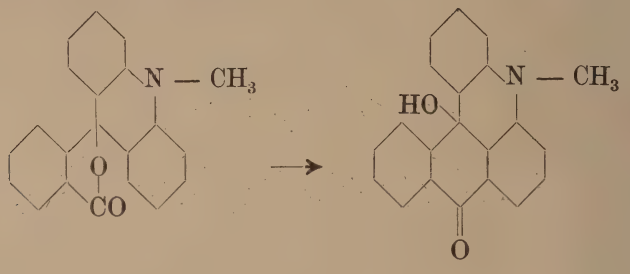
---

[1]) Dammann und Gattermann, Z. F. T. 1, 325 (1902). — Decker, A. 348, 243 (1906). [2]) Decker, A. 348, 243 (1906).




Coeramidonin — quaternäres Salz — Carbinolbase

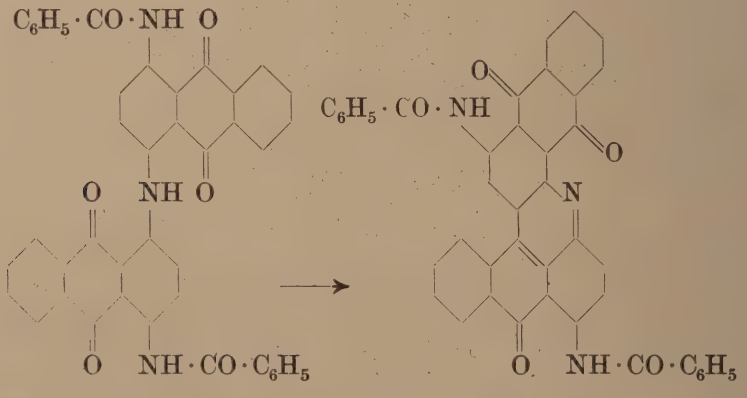
Synthetisch ist dieses Produkt auch direkt durch Kondensation des dem Fluoran entsprechenden N-Methyl-acridinderivat mittels rauchender Schwefelsäure zugänglich[1]):




Von den Reduktionsprodukten wurde nur *Coeramidenol* beschrieben, das mit den verschiedensten Reduktionsmitteln aus Coeramidonin entsteht, aber wegen seiner leichten Oxydierbarkeit schwer zu isolieren ist. Beständig ist sein Acetat, das sich bei reduzierender Acetylierung bildet[2]).

Das Coeramidenol ist dunkelrot gefärbt und löst sich in organischen Mitteln mit äußerst intensiver rotgelber Fluoreszenz.

Als Coeramidonin ist vielleicht auch der *Farbstoff* **Algololiv R** oder **Indanthrenolive R** (Bayer) aufzufassen. Er entsteht aus 4,4′-Di-benzoylamino-1,1′-dianthrimid unter Einwirkung von Chlorsulfonsäure[3]):




[1]) Decker, A. **348**, 248 (1906).
[2]) Decker, A. **348**, 248 (1906).
[3]) Bayer, D.R.P. 239544 (1910); Frdl. **10**, 638.

Tabelle 62.

**Mit Sechsringen perikondensierte Anthrone.**

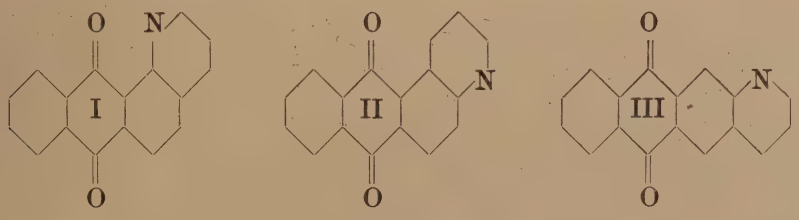
| | Schmelzpunkt | Farbe | Fluoresz. der Lösung | Autor |
|---|---|---|---|---|
| 1,9-Pyrono-anthron | 260° | gelblich | grün | v. Kostanecki, B. 20. 3341 |
| 1,9-Pyrono-3-oxy-anthron | 325° | gelb | — | v. Kostanecki, B. 20, 3141 |
| 1,9-Pyrono-2,3-dioxy-anthron | > 350° | gelb | — | Jacobsen u. Julius, B. 20, 2588 |
| 1(N),9-Pyridono-anthron | — | gelb | gelb | Bayer, D.R.P. 203752 |
| β-Oxy-1(N),9-pyridono-anthron | — | gelb | grün | Höchst, D.R.P. 284209 |
| N-Methyl-1(N),9-pyridono-anthron | — | gelb | gelb | Bayer, D.R.P. 192201 |
| N-Methyl-β-oxy-1(N),9-pyridono-anthron | 280° | gelb | gelbgrün | Bayer, D.R.P. 268793 |
| N-Methyl-β-chlor-1(N),9-pyridono-anthron | > 300° | gelb | — | Bayer, D.R.P. 264010 |
| *Py*-C-Phenyl-1(C),9-pyridazino-anthron | > 300° | gelb | grün | Schaarschmidt, B. 48, 836 |
| *Py*-C-Oxy-1(C),9-pyridazino-anthron | 430° | fast farblos | — | Ullmann u. v. d. Schalk, B. 44, 128 |
| *Py*-C-Oxy-Nα-phenyl-1(C),9-pyridazino-anthron | 292° (korr.) | gelb | schwach grün | Ullmann u. v. d. Schalk, B. 44, 128 |
| *Py*-C-Oxy-1,9-pyrimidino-anthron | > 280° | goldgelb | schwach | Höchst, D.R.P. 205035 |
| *Py*-C,C′-Dioxy-1,9,5,10-bispyrimidino-dihydroanthracen | — | braunrot | stark grün | Höchst, D.R.P. 205035 |
| *Py*-C-Oxy-1(C),9-oxazino-anthron | 247° (korr.) | fast farblos | — | Ullmann u. v. d. Schalk, B. 44, 128 |

*b) Anthrachinone.*

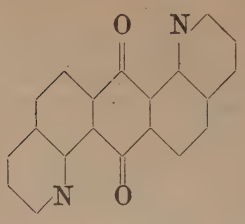
**Chinoline und Acridine** (Pyridino- und Chinolino-anthrachinone).

Die Pyridino-anthrachinone können zweckmäßig auch als Chinoline, nämlich *Phthaloyl-chinoline* aufgefaßt werden; dagegen ist die Bezeichnungsweise Anthrachinon-chinoline zwar als Abkürzung recht bequem, für genaue Bezeichnung jedoch, zumal mit ungenügender Bezifferung, zu verwerfen.

Von einfachen Pyridino-anthrachinonen sind drei denkbar und, wie es scheint, auch dargestellt:




Von Dipyridino-anthrachinonen sind schon sehr viele, nämlich 18, möglich; von diesen ist jedoch nur das 1(N),2,5(N),6-Dipyridino-anthrachinon bekannt:



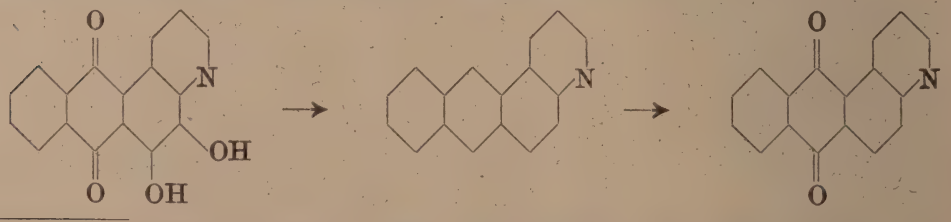
**Darstellung.** Überwiegend nach einer Methode werden die Chinoline des Anthrachinons dargestellt, nämlich nach der Skraupschen Methode der Chinolinsynthese durch *Erhitzen eines aromatischen Amins mit Glycerin und Schwefelsäure zusammen mit einem Oxydationsmittel.* Es muß aber daran erinnert werden, daß die Skraupsche Synthese in ihrer allgemeinen Form gerade aus den durch die Prudhommeschen Versuche in der Anthrachinonreihe angeregten Graebeschen Untersuchungen erst hervorging.

Die Bedingungen, unter denen die günstigsten Ergebnisse erzielt werden, wechseln ziemlich beträchtlich von Fall zu Fall. Als Oxydationsmittel kann mit Vorteil die entsprechende Nitroverbindung des zu kondensierenden Amino-anthrachinons verwandt werden, aber auch andere Nitrokörper, wie Nitrobenzol, oder, in Fällen, wo diese Körper etwa störende Nebenreaktionen verursachen, auch anorganische Oxydationsmittel, wie Arsensäure[1]). Früher wurde zu hoch erhitzt (bis 200°), worunter die Ausbeute leidet; die Bildung von Alizarinblau (s. u.) beginnt nämlich schon bei 100°. Besonders durch sehr allmählichen Zusatz des Glycerins bei nicht zu hoher Temperatur (175°) ist es möglich geworden, den genannten Farbstoff in quantitativer Ausbeute zu erhalten.

Es möge hier auch die Aufmerksamkeit auf die Küpenfarbstoffe gelenkt werden, die aus Amino-anthrachinonen und aromatischen Nitroverbindungen mit Schwefelsäure, aber ohne Glycerin bei ca. 200° in oft stürmischer Reaktion entstehen[2]). Endgültige Formeln lassen sich für die anscheinend sehr hochmolekularen Gebilde nicht geben. Bei zu heftig verlaufender Skraupscher Synthese können sie wohl als Nebenprodukte auftreten.

*1(N),2-Pyridino-anthrachinon* (Formel I, oben) kann aus 1-Aminoanthrachinon, Glycerin und Schwefelsäure mit geeigneten Oxydationsmitteln, wie Nitrobenzolsulfosäure, erhalten werden[3]).

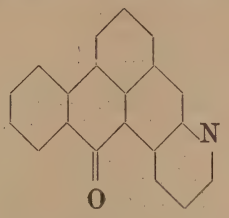
*1,2(N)-Pyridino-anthrachinon* (Formel II) hat Graebe[4]) aus Alizarinblau (3,4-Dioxy-1,2-pyridino-anthrachinon) in der Weise dargestellt, daß er zunächst mittels Zinkstaubdestillation das „*Anthrachinolin*" gewann und dieses dann mit Chromsäure zum Chinon oxydierte:



[1]) Knueppel, B. **29**, 708 (1896); D.R.P. 87334 (1894); Frdl. **4**, 1134.
[2]) Bucherer und Maki, B. **60**, 2068 (1927).
[3]) Höchst, D.R.P. 189234 (1905); Frdl. **8**, 1362.
[4]) Graebe, B. **11**, 1646 (1878); A. **201**, 344, 349 (1880).

Das Anthrachinolin erhielt er auch aus 2-Anthramin mit Hilfe der Skraupschen Synthese[1]).

*2,3-Pyridino-anthrachinon* (Formel III) ist nur schwer zugänglich; denn 2-Amino-anthrachinon liefert das 1,2-Pyridino-anthrachinon, bei dem übrigens die Reaktion auch nicht stehen bleibt, sondern zum Benzanthron-chinolin führt:

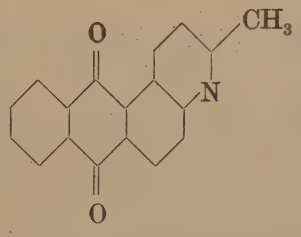



Eine geringe Menge einer Substanz wird jedoch erhalten, die, weil sie zwar die Zusammensetzung der Anthrachinonchinoline hat, aber mit ihnen nicht identisch ist, wohl das 2,3-Pyridino-anthrachinon vorstellt[2]).

**Nitroderivate.** In alle drei Anthrachinon-chinoline können Nitrogruppen außerordentlich leicht eingeführt werden. Man gelangt in allen Fällen selbst mit starker Nitriersäure zu einheitlichen Mononitroderivaten und zwar zu solchen, welche die Nitrogruppe an dem nichtkondensierten Seitenkern des Anthrachinons tragen[3]).

**Aminoderivate** haben Schaarschmidt und Stahlschmidt[4]) aus $\alpha,\alpha$-Diamino-anthrachinonen dargestellt, welche ein einer Aminogruppe benachbartes Methyl enthielten, wodurch jedenfalls diese eine Aminogruppe gegen die Chinolinbildung geschützt war. 1,5-Diamino-anthrachinon, das mit genügenden Mengen Glycerin ein Dipyridino-anthrachinon liefert, soll mit weniger Glycerin ohne weiteres ein Amino-anthrachinon-chinolin geben[5]).

**Methylderivate.** 6- bzw. 7-Methyl-1(N),2-pyridino-anthrachinon konnten aus den genannten Amino-methyl-chinolinen durch Diazotieren und Verkochen mit Alkohol erhalten werden[6]). Das Anthrachinon-chinaldin will Majert[7]) aus 2-Amino-anthrachinon, Paraldehyd, Nitrobenzol und Schwefelsäure erhalten haben:




**Oxyderivate** sind die technisch wichtigsten Derivate der Anthrachinon-chinoline. Sie können entweder direkt durch Skraupsche *Synthese* aus den geeigneten Amino-oxy-anthrachinonen aufgebaut werden,

---

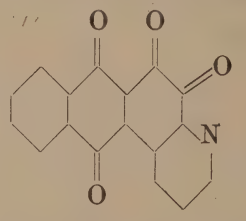
[1]) Graebe, B. 17, 170 (1884). — Knueppel, D.R.P. 87334 (1884); Frdl. 4, 1134.
[2]) Bad., D.R.P. 171939 (1904); Frdl. 8, 369. — Bally, B. 38, 194 (1905).
[3]) Bad., D.R.P. 218476 (1908); Frdl. 9, 710.
[4]) Schaarschmidt und Stahlschmidt, B. 45, 3452 (1912).
[5]) Höchst, D.R.P. 189234 (1905); Frdl. 8, 1362.
[6]) Schaarschmidt und Stahlschmidt, B. 45, 3452 (1912).
[7]) Majert, D.R.P. 26197 (1883); Frdl. 1, 171.

oder es können niedriger hydroxylierte Anthrachinon-chinoline, vor allem Alizarinblau, weiter hydroxyliert werden (Bohnsche *Reaktion*). Allenfalls kann man auch die Alkali- oder besser Erdalkalischmelze der Sulfosäuren anwenden[1]).

*Synthetisch* hat man Oxy-chinoline dargestellt aus 3-Amino-alizarin, 4-Amino-alizarin, 4-Amino-flavopurpurin, 4-Amino-anthrapurpurin und 3-Amino-chinalizarin sowie aus Amino-oxy-anthrachinon-sulfosäuren, wie etwa 3-Amino-alizarin-6- und -7-sulfosäure.

Die *Hydroxylierung* erfolgt entweder mit einem großen Überschuß an hochprozentiger (60—80 %) rauchender Schwefelsäure unterhalb 50° oder mit konzentrierter Schwefelsäure mit oder ohne Borsäurezusatz[2]) bei hoher Temperatur (250—300°). Die neuartige Hydroxylierungsmethode mit starkem Oleum hat als erster René Bohn auf dem Gebiet der Anthrachinon-chinoline angewandt; in der Hand von R. E. Schmidt führte sie später auf dem Gebiet der Oxy-anthrachinone zu sehr bedeutenden Erfolgen (vgl. S. 322ff.).

Oxydationsmittel wie Brom, Braunstein usw. in saurer Suspension wirken in anderer Richtung: sie führen Alizarinblau in das *Dichinon* über, das die Eigenschaften dieser Verbindungen zeigt, also durch schwache Reduktionsmittel wieder in Alizarinblau verwandelt wird, mit Ammoniak ein Amid gibt usw.[3]):



*4-Oxy-1,2(N)-pyridino-anthrachinon* haben Graebe und Philips[4]) aus dem 3,4-Dioxyderivat (Alizarinblau) dargestellt, indem sie es durch Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak auf ca. 200° in das Amid überführten und dieses mit Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure desamidierten. Unter anderen Bedingungen ließ sich die Desamidierung nur schlecht oder gar nicht durchführen.

*3,4-Dioxy-1,2(N)-pyridino-anthrachinon* (*Alizarinblau*) ist das am längsten bekannte Anthrachinon-chinolin. Es entsteht aus 3-Amino-alizarin nach Skraupscher Methode[5]).

*3,4-Dioxy-1(N),2-pyridino-anthrachinon* (*Alizaringrün*) wird in analoger Weise aus 4-Amino-alizarin erhalten[6]). Vgl. auch S. 672.

*3,4,5-* oder *3,4,8-Trioxy-1,2(N)-pyridino-anthrachinon* wird durch Hydroxylierung von Alizarinblau mit Oleum erhalten, wobei zunächst eine Sulfosäure (Alizarinblaugrün) entsteht, aus der sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren das Trioxyderivat bildet[7]).

---

[1]) Höchst, D.R.P. 149781 (1903); Frdl. 7, 226.
[2]) Bayer, D.R.P. 81961 (1894); Frdl. 4, 275.
[3]) Bayer, D.R.P. 171836 (1905); Frdl. 8, 338; 68113 (1891); Frdl. 3, 219.
[4]) Graebe und Philips, A. 276, 21 (1893).
[5]) Prud'homme, Bl. [2] 28, 62 (1877); A. P. 186032. — Graebe, B. 11, 522, (1878); 12, 1416 (1879). — Orth, D.R.P. 62703 (1891); Frdl. 3, 247. — Vgl. Höchst, D.R.P. 68649 (1891); Frdl. 3, 249. [6]) Höchst, D.R.P. 67470 (1892); Frdl. 3, 252.
[7]) Bad., D.R.P. 46654 (1888); Frdl. 2, 111. — Graebe und Philips, A. 276, 21 (1893).

*3,4,6-Trioxy-1(N),2-pyridino-anthrachinon* ist durch Skraupsche Synthese aus 4-Amino-anthrapurpurin zugänglich,

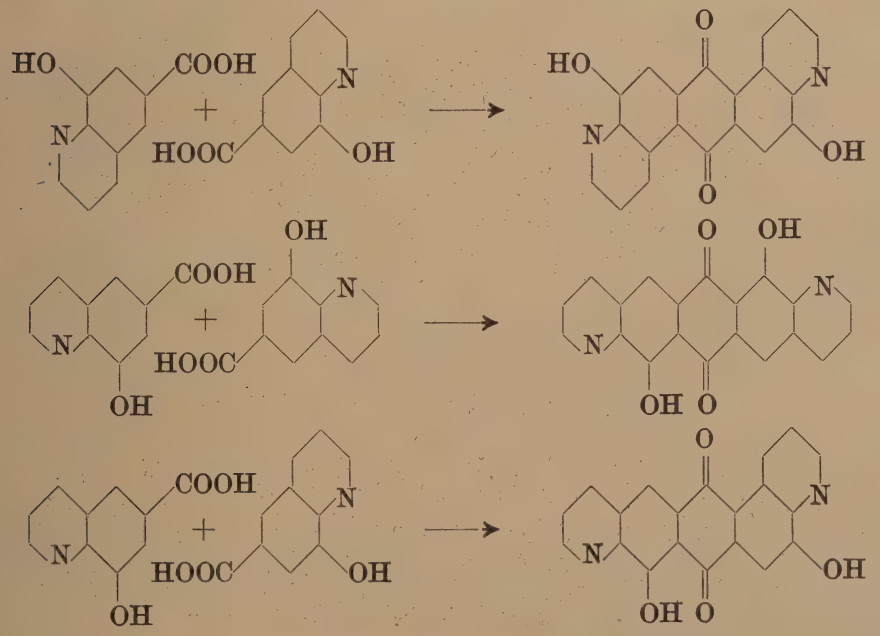
*3,4,7-Trioxy-1(N),2-pyridino-anthrachinon* ganz analog aus 4-Amino-flavopurpurin[1]). Ebenso

*3,4,6-Trioxy-1,2(N)-pyridino-anthrachinon* aus 3-Amino-anthrapurpurin und *3,4,7-Trioxy-1,2(N)-pyridino-anthrachinon* aus 3-Amino-flavopurpurin[2]).

*3,4,5,8-Tetraoxy-1,2(N)-pyridino-anthrachinon*, das Chinolin des Alizarinbordeaux, entsteht aus 3-Amino-chinalizarin nach Skraup[3]) (wodurch seine Struktur erwiesen ist), kommt aber auch in geringer Menge im technischen Alizaringrün und Alizarindigblau vor und kann aus ersterem durch Ausziehen mit Nitrobenzol, aus letzterem durch Sublimation erhalten werden[4]). Die genannten Farbstoffe entstehen durch Oxydation von Alizarinblau.

*3,4,5,6,8- oder 3,4,5,7,8-Pentaoxy-1,2(N)-pyridino-anthrachinon* bildet den in Nitrobenzol unlöslichen Teil des Alizarinindigblaus und entsteht somit durch Hydroxylierung aus Alizarinblau[5]). Vgl. S. 672.

*3,7-Dioxy-1,2(N),5,6(N)-dipyridino-anthrachinon* haben von Niementowski und Sucharda[6]) aus 8-Oxy-chinolin-6-carbonsäure beim Erhitzen in konzentrierter Schwefelsäure, am besten unter Zusatz von Phosphorpentoxyd erhalten. Mit dieser Mischung geht die Kondensation schon bei 240° vor sich, während Schwefelsäure allein 280° erfordert. Nur wenige Oxy-chinolin-carbonsäuren vertragen übrigens solche Temperaturen, ohne Kohlensäure abzuspalten. Von den drei möglichen Formeln für das Dipyridinoderivat gaben die Autoren der ersteren aus Wahrscheinlichkeitsgründen den Vorzug (vgl. auch S. 229):

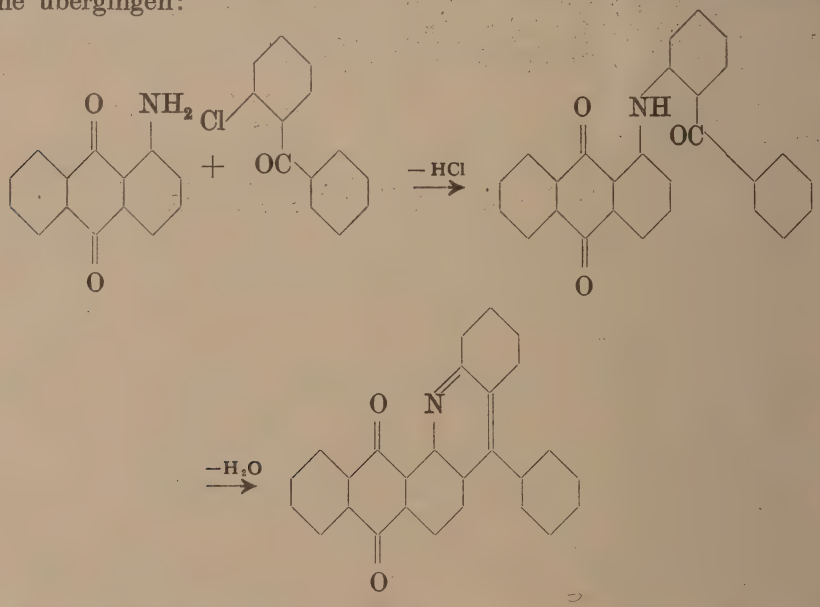



[1]) Höchst, D.R.P. 70665 (1892); Frdl. 3, 253.
[2]) Höchst, D.R.P. 54624 (1890); Frdl. 2, 122.
[3]) Bayer, D.R.P. 58480 (1890); Frdl. 3, 250.
[4]) Graebe und Philips, A. 276, 21 (1893).
[5]) Bad., D.R.P. 47252 (1888); Frdl. 2, 116. — Graebe und Philips, A. 276 21 (1893). [6]) Niementowski und Sucharda, B. 49, 23 (1916).

**Amino-oxyderivate** können durch Erhitzen der Oxyderivate mit wäßrigem Ammoniak auf ca. 208° erhalten werden. Auf diese Weise wurde aus Alizarinblau das „Alizarinblauamid" bereitet[1]). Ein anderer Weg besteht in der Einwirkung von Ammoniak auf die Dichinone, die bei der Oxydation von Oxy-anthrachinon-chinolinen entstehen[2]). Ein Amino-alizarinblau wurde durch Mononitrierung von Alizarinblau mit Salpeterschwefelsäure bei 0—20° und Reduktion des Nitrokörpers, z. B. mit Glykose in alkalischer Lösung gewonnen[3]).

**Oxysulfosäuren** von Anthrachinon-chinolinen entstehen durch Skraupsche Synthese, z. B. aus 3-Amino-alizarin-6- oder 7-sulfosäure[4]), ferner bei den Hydroxylierungsprozessen. Solche Sulfosäuren sind demgemäß in Farbstoffen wie Alizarinblaugrün, Alizaringrün und Alizarinindigblau als in Nitrobenzol unlösliche Bestandteile enthalten. Die Abspaltung der Sulfogruppen kann wie in der Anthrachinonreihe durch bloßes Erhitzen (Sublimieren) oder Erhitzen mit verdünnten Säuren erfolgen[5]).

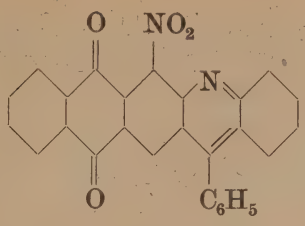
Wirkliche *Anthrachinon-acridine* sind in neuester Zeit von Mayer und Freund[6]) dargestellt worden. Sie kondensierten Amino-anthrachinone mit *o*-Chlor-benzophenon durch Erhitzen mit Natriumcarbonat und Kupfer in Nitrobenzol oder Naphthalin (220°) zu den Imino-Ketonen, die durch kurzes Erhitzen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad in *ms*-Phenyl-phthaloyl-acridine übergingen:



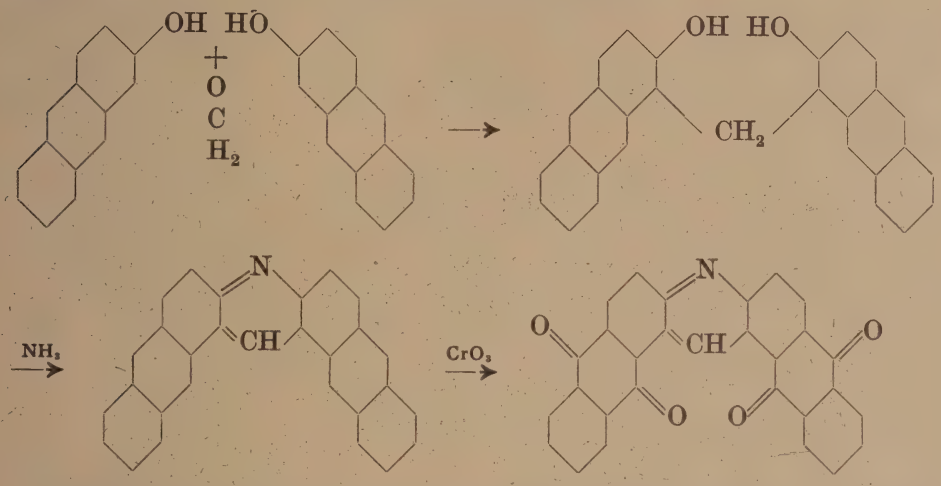

Aus 1,5-Diamino-anthrachinon wurde auf diese Weise ein Bis-acridin erhalten, und aus 1-Nitro-2-amino-anthrachinon konnte die Bildung eines linearen Acridins erzwungen werden:

---

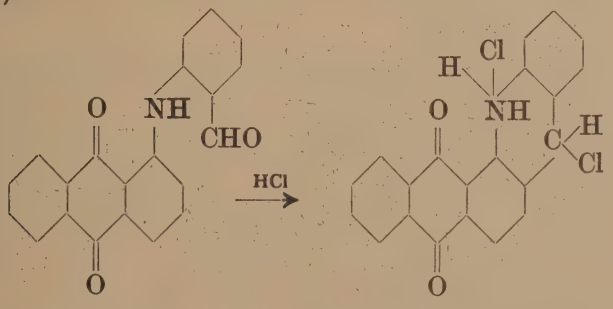
[1]) Graebe, A. **201**, 333 (1880). — Graebe und Philips, A. **276**, 21 (1893).
[2]) Bayer, D.R.P. 171836 (1905); Frdl. **8**, 338.
[3]) Höchst, D.R.P. 59190 (1891); Frdl. **3**, 249.
[4]) Bayer, D.R.P. 50164 (1888); Frdl. **2**, 118.
[5]) Graebe und Philips, A. **276**, 32 (1893).
[6]) Mayer und Freund, B. **55**, 2055 (1922).



Ein Diphthaloyl-acridin erhielten Ullmann und Ürményi[1]) aus dem Dinaphtho-acridin durch Oxydation mit Chromsäure:



Salze von Estern eines *Phthaloyl-dihydro-acridols* entstehen durch Ringschluß des *o*-(1-Anthrachinonyl-amino)-benzaldehyds beim Erhitzen mit Mineralsäuren[2]):



Über Acridine, bei denen ein *ms*-Kohlenstoff gleichzeitig dem Acridinmittelring angehört, vgl. S. 659ff.

Über *Acridone* vgl. S. 672ff.

Über ein *Anthrachinon-phenanthridin* vgl. S. 752.

**Eigenschaften.** Die Chinoline des Anthracens sind *basisch*, am stärksten die Anthrachinoline, weniger stark die Anthrachinon-chinoline und am wenigsten die Oxy-anthrachinon-chinoline. 1(N),2-Pyridino-anthrachinon ist stärker basisch als das 1,2(N)-Isomere. Die Chlorhydrate der Oxyderivate bereitet

[1]) Ullmann und Ürményi, B. 45, 2259 (1912).
[2]) Mayer und Stein, B. 50, 1310 (1917).

man, da sie mit Wasser mehr oder minder rasch hydrolysiert werden, am besten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösungen der Chinoline in Benzol oder Toluol[1]). Das Hydrochlorid des 1,2(N)-Pyridino-anthrachinons ist gelb, das Sulfat des Alizarinblaus, durch Wasserzusatz zur konzentriert schwefelsauren Lösung zu erhalten, ist rot gefärbt.

Die Salze der *Anthra-chinoline* (1,2(N)- und 1(N),2-Pyridino-anthracene) sind gelb gefärbt und zeigen besonders in verdünnt alkoholischer Lösung intensiv grüne, acridinartige *Fluoreszenz*[2]).

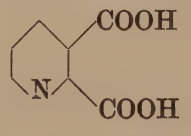
Die Oxyderivate der Anthrachinon-chinoline haben natürlich zugleich saure Eigenschaften. Ihre Löslichkeit in Alkalien und Ammoniak ist verschieden groß. Ammoniak löst sie nicht alle, während fixes Alkali gewöhnlich zunächst löst, wobei die Farbe bei Alkaliüberschuß von blau nach grün umschlagen kann. Ein größerer Alkaliüberschuß pflegt die Salze vollständig auszufällen.

Die Anthrachinonchinoline sind durch die Fähigkeit ausgezeichnet, sich mit zwei Molen *Bisulfit* zu außerordentlich leicht wasserlöslichen Körpern zu vereinigen, die für die Färberei und Druckerei von großem Werte sind[3]). Man läßt bei ihrer Darstellung den Farbstoff bis zur völligen Lösung (8—14 Tage) mit Bisulfitlösungen in Berührung. Die in trockenem Zustande *sehr beständigen*, bis 150° noch unzersetzten Verbindungen zerfallen in Wasser schon von ca. 60° an, rascher beim Kochen in die Komponenten. Mit Chromacetatlösung erfolgt in der Kälte keine Fällung; erhitzt man aber das Gemisch auf 60°, so tritt Ausfällung des Chromlackes ein.

Da Anthrachinon, Alizarin und Purpurin kein Bisulfit addieren, Chinolin jedoch ein Additionsprodukt mit Bisulfit gibt, das auch gegen 60° in wäßriger Lösung Chinolin ausscheidet, so ist so gut wie sicher der Chinolinkern für die Addition verantwortlich zu machen.

Mit aliphatischen *Aldehyden* kondensieren sich Oxy-anthrachinon-chinoline zu grauen Farbstoffen[4]).

Gegen *Oxydationsmittel* ist Anthrachinon-chinolin sehr beständig; Chromsäure z. B. greift es nur äußerst schwer an[5]). Leicht oxydabel sind jedoch die Oxy-anthrachinon-chinoline. Alizarinblau z. B. wird durch Salpetersäure oder Permanganat in saurer oder alkalischer Lösung rasch oxydiert, wobei hauptsächlich Phthalsäure entsteht. Die höher hydroxylierten Produkte geben bei der Oxydation Chinolinsäure (Pyridin-1,2-dicarbonsäure):




Reines Pentaoxy-anthrachinon-chinolin gibt mit Salpetersäure (D:1,4) die Säure in guter Ausbeute; Alizarinindigblau je nach Qualität in geringerer Menge[6]).

[1]) Graebe, A. 201, 333 (1880).

[2]) Graebe, A. 201, 344 (1880); B. 17, 170 (1884). — Pollak, Ch. Z. 19, 1229 (1895).

[3]) Bad., D.R.P. 17695 (1881); Frdl. 1, 168; 23008 (1882); Frdl. 1, 169; 54390 (1890); Frdl. 2, 118. — Brunck und Graebe, B. 15, 1783 (1882).

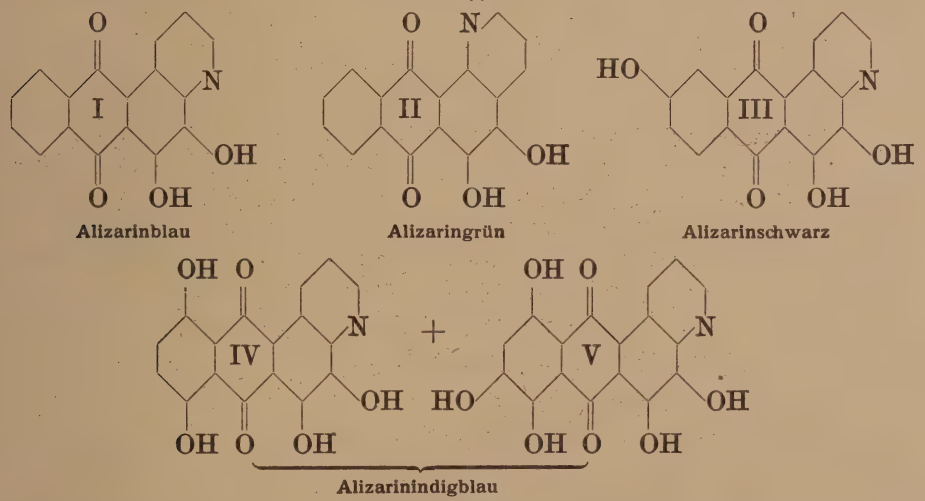
[4]) Bayer, D.R.P. 159724 (1904); Frdl. 8, 337.

[5]) Graebe, A. 201, 349 (1880). [6]) Graebe und Philips, A. 276, 33 (1893).

Die einfachen Anthrachinon-chinoline, z. B. 1(N),2-Pyridino-anthrachinon und das 1,5-Biderivat sind nur hellgelb gefärbt und absolut keine Farbstoffe. Die Aminoderivate sind dunkelrotbraun gefärbt; verglichen mit Amino-anthrachinonen bewirkt der Pyridinring keine Farbvertiefung bei den freien Basen, wohl jedoch bei den Salzen[1]). Die Oxy-anthrachinon-chinoline sind tief gefärbt und sind besonders früher in großem Maße als *Farbstoffe* verwandt worden. Sie können sowohl aus der Küpe gefärbt, wie auch als Beizenfarbstoffe verwandt werden, und werden in Form ihrer wasserlöslichen Bisulfitverbindungen besonders gern zum Drucken auf Baumwolle gebraucht. Das Interesse an diesen Farbstoffen war zur Zeit ihrer Entdeckung recht groß; heutzutage ist ihre Bedeutung stark zurückgegangen, besonders weil die ähnlich färbenden Polyoxy- und Amino-oxy-anthrachinone (Anthracenblau und Alizarincyanine) echtere Färbungen liefern. Immerhin spielen einige der Chinoline wegen bestimmter Eigenschaften noch eine gewisse Rolle.

Amino-alizarinblau ist unter den Anthrachinon-chinolinen durch ganz besondere Ergiebigkeit beim Färben ausgezeichnet, scheint aber nicht in Anwendung zu sein[2]).

*Farbstoffe.*




**Alizarinblau** (X, R, RP, A, F, GW, WA) (I) wurde von Prud'homme[3]) entdeckt, als er ein Gemisch von Alizarin und 3-Nitro-alizarin mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzte, wird jetzt aber aus einem Gemisch von 3-Amino-alizarin und 3-Nitro-alizarin oder 3-Amino-alizarin und einem andern Oxydationsmittel wie z. B. Nitrobenzol durch Erhitzen mit Schwefelsäure und (ganz allmählich zugesetztem) Glycerin dargestellt. Es kommt als 20%ige Paste in den Handel und wird besonders zum Färben von chromgebeizter Wolle und Baumwolle verwandt. Da es auch in der Küpe färbt, ist es als der erste Anthrachinonküpenfarbstoff und überhaupt der erste künstliche Küpenfarbstoff zu betrachten, wennschon seine Küpenfärbungen ohne Wert sind.

[1]) Schaarschmidt und Stahlschmidt, B. 45, 3452 (1912).

[2]) Höchst, D.R.P. 59190 (1891); Frdl. 3, 249.

[3]) Prud'homme, Bl. [2] 28, 62 (1877). — Graebe, B. 11, 522, 1646 (1878); 12, 1416 (1879); A. 201, 333 (1880). — Auerbach, Ch. Z. 3, 525 (1879).

**Alizarinblau S** (Bad.) die Bisulfitverbindung des vorigen (mit 2 Molen Bisulfit) dient als Farbstoff für den Baumwolldruck [1]). Hervorzuheben ist sein echter Nickel-Zink-Lack.

**Alizaringrün** (Höchst) (II), das Isomere des Alizarinblaus entsteht analog diesem aus 4-Nitro- bzw. 4-Amino-alizarin [2]).

**Alizaringrün S** (Höchst), ist die Bisulfitverbindung des vorigen; sie färbt ein reines Grün. Wiederum ist der Nickel-Zink-Lack durch besondere Lebhaftigkeit der Nuance und besondere Echtheit ausgezeichnet.

**Alizarinschwarz P** (Höchst) (III), das analog dem Alizarinblau aus 3-Amino-flavopurpurin dargestellt wird, und

**Alizarinschwarz S** (Höchst), seine Bisulfitverbindung, dienen zur Erzeugung grauer bis schwarzer Färbungen auf Chrombeize [3]).

**Alizarinindigblau** (S, SW usw.) (Bad.), in technischem Zustande ein Gemisch aus *5,6,8-Trioxy-alizarinblau* (V), *5,8-Dioxy-alizarinblau* (IV) und einer Sulfosäure des letzteren. Im grünblauen Tönen färben die isomeren Verbindungen der $\alpha$-Reihe, die gleichfalls nie als einheitliche Verbindungen in den Handel kommen. Diese hochhydroxylierten Anthrachinon-chinoline werden aus Alizarinblau (bzw. Alizaringrün) durch Oxydation mit 80 %igem Oleum bei gewöhnlicher Temperatur oder mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure bei 260° dargestellt [4]).

## Acridone.

**Darstellung.** Die Anthrachinon-acridone bilden eine wichtige Gruppe von Anthrachinonderivaten, weil sich unter ihnen sehr wertvolle Farbstoffe befinden. Zu ihrer Darstellung geht man in fast allen Fällen von solchen Arylamino-anthrachinonen aus, die entweder im Benzolkern oder im Anthrachinonkern eine zur Iminogruppe *o*-ständige Methyl-, Cyan- oder Carboxylgruppe tragen. Speziell erhält man Acridone:

1. Aus 2- oder 2′-Methyl-1-arylamino-anthrachinonen
   a) durch oxydative Kalischmelze,
   b) durch Halogenierung;
2. aus 1-Arylamino-anthrachinon-2-carbonsäuren
   a) über die Chloride durch Erhitzen, Behandeln mit Aluminiumchlorid oder Reduktion,
   b) über die Ester;
3. aus 1-Arylamino-anthrachinon-2′-carbonsäuren
   a) über die Chloride durch Erhitzen,
   b) über die Ester durch Reduktion;
4. aus o- oder o′-Cyan-arylamino-anthrachinonen durch Erhitzen mit Schwefelsäure;

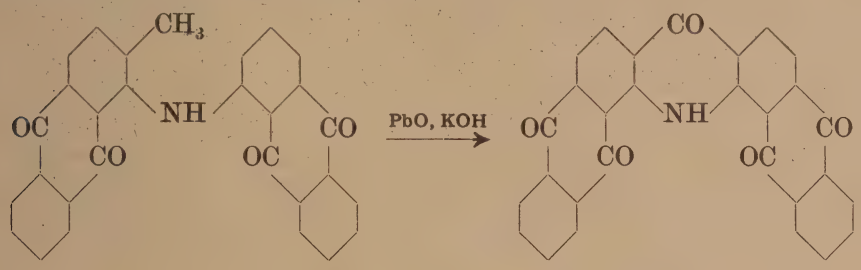
---

[1]) Bad., D.R.P. 17695 (1881); Frdl. **1**, 168; 23008 (1882); Frdl. **1**, 169.
[2]) Höchst, D.R.P. 67470 (1892); Frdl. **3**, 252.
[3]) Höchst, D.R.P. 54624 (1890); Frdl. **2**, 122.
[4]) Schmidt, J. pr. [2] **43**, 237 (1891). — Graebe, J. pr. [2] **43**, 246 (1891). — Schmidt und Gattermann, J. pr. [2] **44**, 103 (1891). — Bad., D.R.P. 47252 (1888); Frdl. **2**, 116. — Bayer, D.R.P. 81961 (1894); Frdl. **4**, 275.

5. aus 1-Arylamino-anthrachinon-2′-aldehyden durch Erhitzen mit aromatischen Aminen und darauffolgende Spaltung der gebildeten Acridon-imid-Derivate.

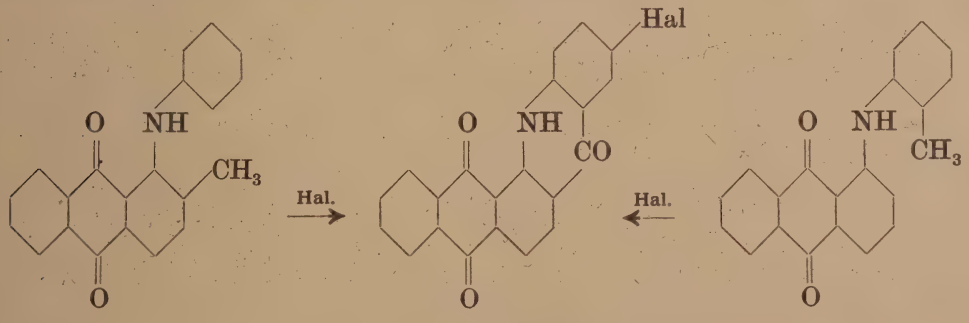
6. aus o,o′-Dichlor-aryl-anthrachinonyl-ketonen und Toluolsulfamid.

**1a.** Bei dem erstgenannten Verfahren, dem ältesten zur Herstellung von Anthrachinon-acridonen, wird z. B. 2-Methyl-1,1′-dianthrimid der *Kalischmelze in Gegenwart von Oxydationsmitteln* wie Bleioxyd bei ca. 170° unterworfen und dadurch der Ringschluß bewirkt[1]):




Eine intermediäre Bildung der Carbonsäure braucht nicht unbedingt angenommen zu werden.

**1b.** Größere Bedeutung hat die Acridonsynthese durch *Halogenierung von o-Methyl-arylamino-anthrachinonen*, wobei jedoch außer dem Ringschluß unter der oxydierenden Wirkung des Halogens auch noch Halogenierung, wahrscheinlich im Benzolkern eintritt[2]). Führt man die Halogenierung der genannten Arylaminokörper bei relativ niedriger Temperatur durch, so werden nur halogenierte Arylamino-anthrachinone erhalten[3]), während in Nitrobenzol, Naphthalin, gechlorten Benzolen, oder ähnlich hoch siedenden Mitteln außerdem der Ringschluß stattfindet. Als Halogenierungsmittel ist auch Sulfurylchlorid geeignet. Die Methylgruppe kann sowohl im Anthrachinonkern als im Arylkern sitzen (*o*-Toluidinoderivate), z. B.:




**2. und 3.** Die bisher am meisten angewandte Ullmannsche Methode bedient sich der *o-Carbonsäuren von Arylamino-anthrachinonen* (bzw. Anthrimiden) als der Ausgangsmaterialien für die Acridonsynthese. Die erforderlichen Carbonsäuren sind im allgemeinen sehr leicht zu erhalten, und zwar:

---

[1]) Bad., D.R.P. 192436 (1906); Frdl. 9, 792.

[2]) Bad., D.R.P. 272296 (1913); Frdl. 11, 668; 275671 (1913); Frdl. 12, 472; 283724 (1913); Frdl. 12, 474.

[3]) Bad., D.R.P. 106227 (1898); Frdl. 5, 307.

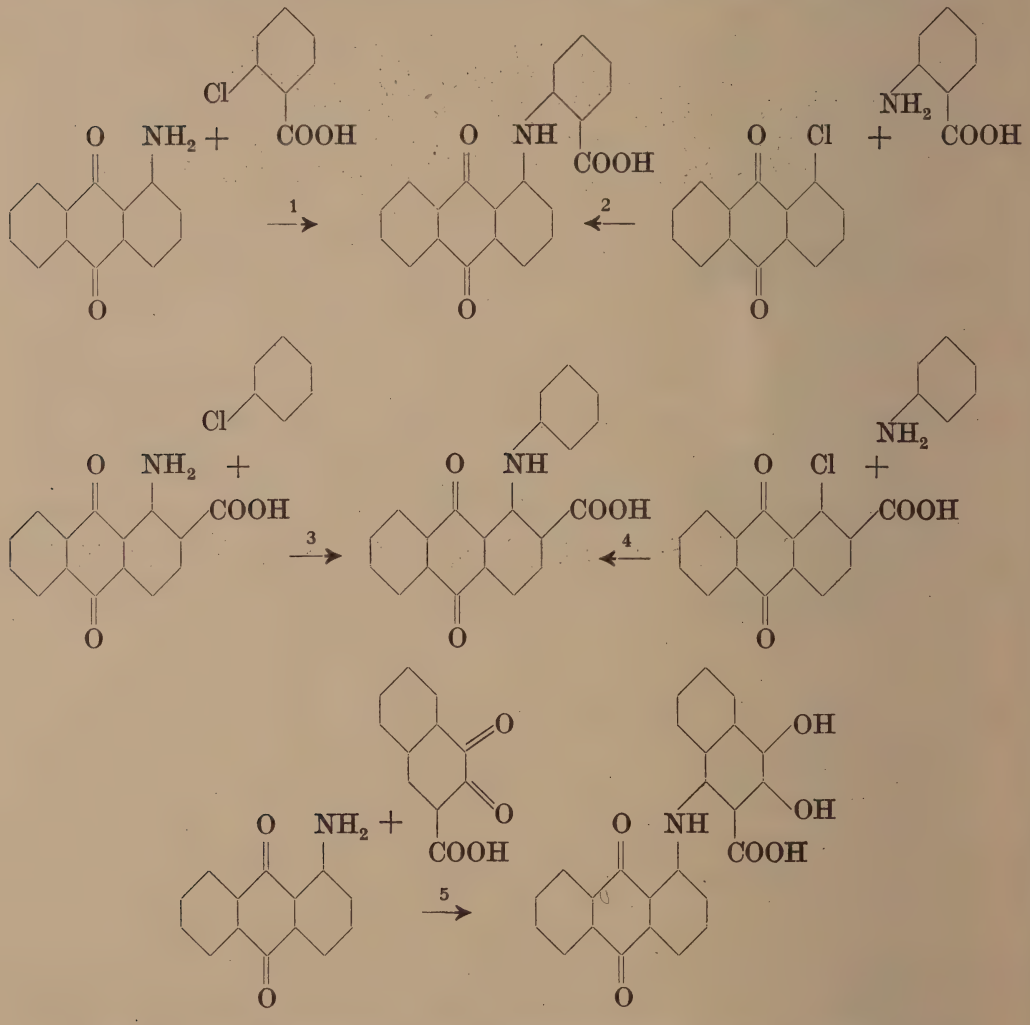
1. aus einem Amino-anthrachinon und einer aromatischen o-Halogen-carbonsäure,

2. aus einem Halogen- (oder Nitro-) anthrachinon und einer aromatischen *o*-Amino-carbonsäure,

3. aus einer *o*-Amino-anthrachinon-carbonsäure und einer aromatischen Halogenverbindung,

4. aus einer *o*-Halogen- (oder Nitro-) anthrachinon-carbonsäure und einem aromatischen Amin,

5. aus einem Amino-anthrachinon und 1,2-Naphthochinon-3-carbonsäure.

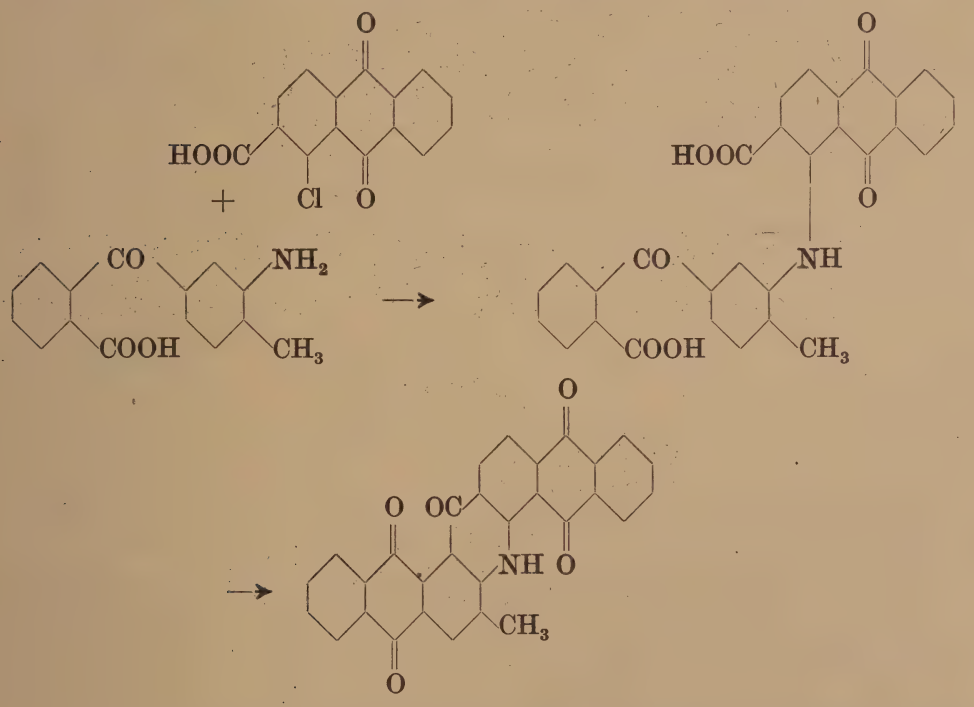



Nimmt man in den ersten vier Fällen als zweite Komponente ein Halogen- oder Amino-anthrachinon, so reduziert sich ihre Zahl natürlich auf zwei.

Gewöhnlich ergibt die Kondensation eines Halogen-anthrachinons mit einer Anthranilsäure (Variation 2) bessere Ausbeuten als die eines Amino-anthrachinons mit einer *o*-Chlor-benzoesäure (Variation 1). Soll der Aminrest in $\beta$-Stellung eingeführt werden, so ist von Brom-anthrachinonen aus-

zugehen. Reagiert also auch 2-Chlor-anthrachinon nicht mit Anthranilsäure, so läßt sich doch 2-Brom-anthrachinon glatt damit kondensieren[1]); im 1,3-Dibrom-anthrachinon reagiert allerdings merkwürdigerweise wieder nur das $\alpha$-ständige Brom[2]). Die fünfte Variation gibt sehr gute Ausbeuten und ist auf jedes Amino-anthrachinon anwendbar[3]).

Einige Umstände sind jedoch noch bei der *Carbonsäure-Methode* zu berücksichtigen. Besondere Anwendungsform verlangt gelegentlich die Darstellung der Carbonsäuren; so empfiehlt sich in gewissen Fällen die Verwendung des Esters statt der aromatischen Carbonsäure[4]). Eine besondere Schwierigkeit liegt in der Neigung der *o*-Carbonsäuren von Arylamino-anthrachinonen oder von Anthrimiden zur Abspaltung von Kohlendioxyd beim zu starken Erhitzen. Um dies zu vermeiden, wurde gelegentlich ein ziemlicher Umweg zur Erlangung bestimmter Verbindungen eingeschlagen; in der Weise z. B., daß der Acridonringschluß mit einer substituierten Benzoyl-*o*-benzoesäure vorgenommen wurde, und die Anthrachinonsynthese der Acridonsynthese erst folgte oder wenigstens gleichzeitig damit eintrat[5]):




Die Carboxylgruppe ist natürlich gegen Abspaltung geschützt, wenn von vornherein die Ester zur Kondensation verwandt werden[6]).

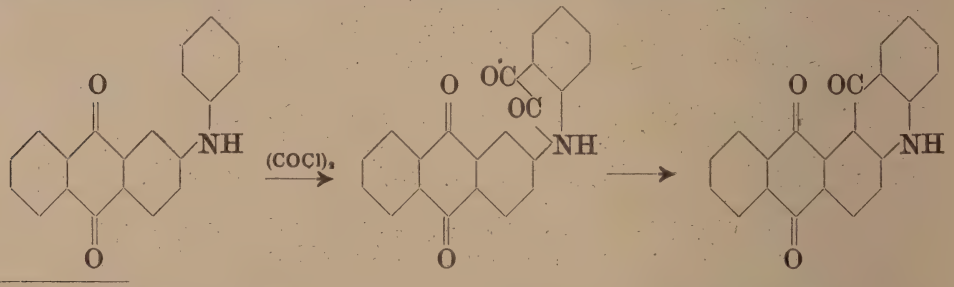
Bedient man sich der direkten Methode, so wird der Ringschluß meist durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (auf ca. 100°) oder mit Chlorsulfon-

[1]) Ullmann und Sone, A. 380, 336 (1911).
[2]) Ullmann und Eiser, B. 49, 2154 (1916).
[3]) Cassella, D.R.P. 280712 (1913); Frdl. 12, 475.
[4]) Ullmann und Dootson, B. 51, 9 (1918).
[5]) Bad., D.R.P. 237546 (1910); Frdl. 10, 711.
[6]) Bad., D.R.P. 256344 (1912); Frdl. 11, 597.

säure bewirkt[1]). Eine weitere Schwierigkeit stellt sich nun in der sulfierenden Wirkung der Schwefelsäure entgegen, die ihre Anwendung in manchen Fällen vereitelt[2]). In günstigen Fällen wiederum, z. B. bei der 1-(β-Naphthylamino)-anthrachinon-2-carbonsäure genügt es, die Säure mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid ganz kurz zu erwärmen, um quantitative Acridonbildung zu erzielen[3]). Manche Acridone können auch durch Erhitzen der Amino-säuren in hochsiedenden Mitteln dargestellt werden; besonders gut soll sich hier der Ringschluß mit den Acetylderivaten durchführen lassen[4]). Als ein die Kohlendioxyd-Abspaltung unterbindendes Kondensationsmittel haben sich in manchen Fällen auch Kalk, Magnesia und ihre Carbonate bewährt[5]). Die Reduktion der Ester mit Hydrosulfit oder Zinkstaub und Ammoniak ist gleichfalls mit bestem Erfolge zur Acridonsynthese herangezogen worden[6]). Als beste Methode der Ringschließung kann aber wohl doch die *Säurechlorid-methode* gelten, bei welcher das mit Phosphorpentachlorid erzeugte Chlorid der Aminosäure der Behandlung mit Aluminiumchlorid unterworfen, mit Nitrobenzol erhitzt[7]) oder schließlich auch reduziert wird.

In einer Operation sind Acridone von Eckert und Halla[8]) aus 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure und 1- sowie 2-Chlor-anthrachinon durch 15stündiges Sieden in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupfer und Natriumacetat dargestellt worden, ferner von der I. G.[9]) aus 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure und β-Naphthylamin.

Nur in lockerem Zusammenhang mit der Säuremethode steht das Verfahren, Arylamino-anthrachinone mit Oxalylchlorid zunächst in Anthrachinonyl-isatine überzuführen, die dann bei weiterer Kondensation mit Schwefelsäure, Aluminiumchlorid oder Alkali Acridone liefern[10]):




[1]) Ullmann, B. **43**, 536 (1910). — Ullmann und Ochsner, A. **381**, 1 (1911) — Brass, B. **46**, 2907 (1913). — Ullmann und Eiser, B. **49**, 2154 (1916). — Ullmann und Dootson, B. **51**, 9 (1918). — Ullmann, D.R.P. 221853 (1909); Frdl. **10**, 703. — Bad., D.R.P. 240002 (1910); Frdl. **10**, 714; 234977 (1909); Frdl. **10**, 713; 269850 (1912); Frdl. **11**, 706; 287614 (1914); Frdl. **12**, 477. — Höchst, D.R.P. 240327 (1909); Frdl. **10**, 718; 243586 (1909); Frdl. **10**, 716; 245875 (1910); Frdl. **10**, 719; 256626 (1911); Frdl. **11**, 678. — Brass, D.R.P. 268646 (1912); Frdl. **11**, 679.

[2]) Ullmann und Sone, A. **380**, 340 (1911).

[3]) Ullmann und Bincer, B. **49**, 748 (1916).

[4]) Bad., D.R.P. 248170 (1911); Frdl. **11**, 666.

[5]) Bad., D.R.P. 268219 (1912); Frdl. **11**, 665.

[6]) Bad., D.R.P. 246966 (1911); Frdl. **10**, 725. — Ullmann u. Dootson, B. **51**, 9 (1918).

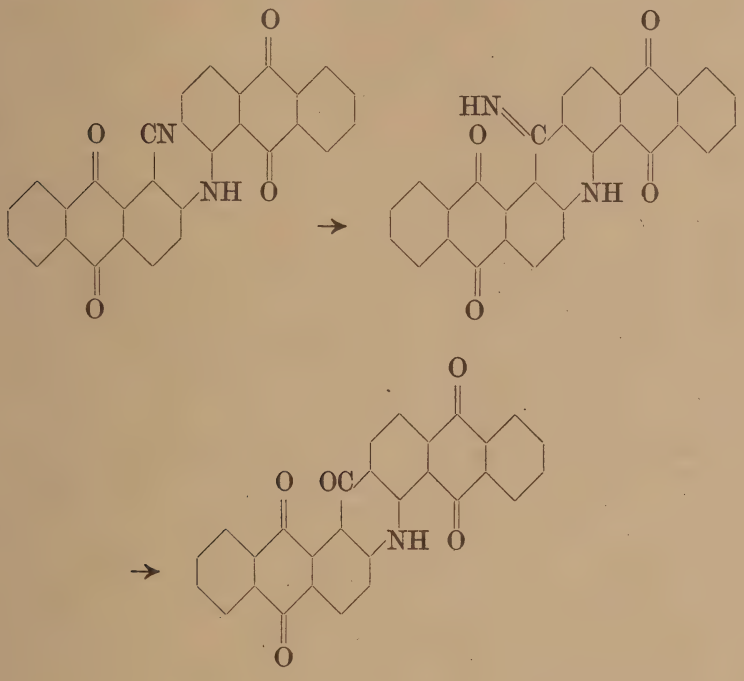
[7]) Ullmann, D.R.P. 221853 (1909); Frdl. **10**, 703; B. **43**, 536 (1910). — Ullmann und Sone, A. **380**, 336 (1911). — Ullmann und Ochsner, A. **381**, 1 (1911). — Ullmann und Billig, A. **381**, 22 (1911). — Bad., D.R.P. 237236 (1910); Frdl. **10**, 708; 237237 (1910); Frdl. **10**, 710. — Ullmann und Dasgupta, B. **47**, 553, 563 (1914).

[8]) Eckert und Halla, M. **35**, 755 (1914).

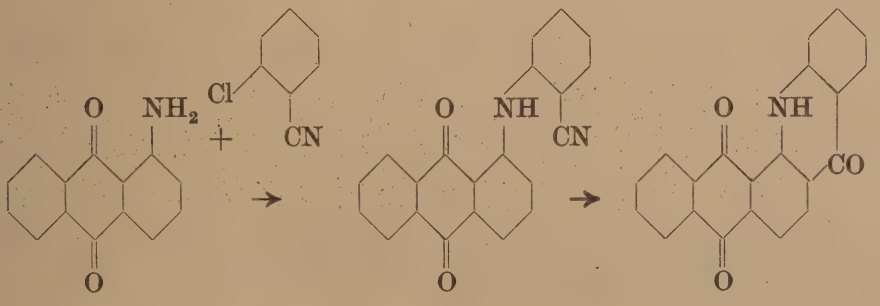
[9]) I. G., D.R.P. 450921 (1925).

[10]) Bayer, D.R.P. 286095 (1914); Frdl. **12**, 471.

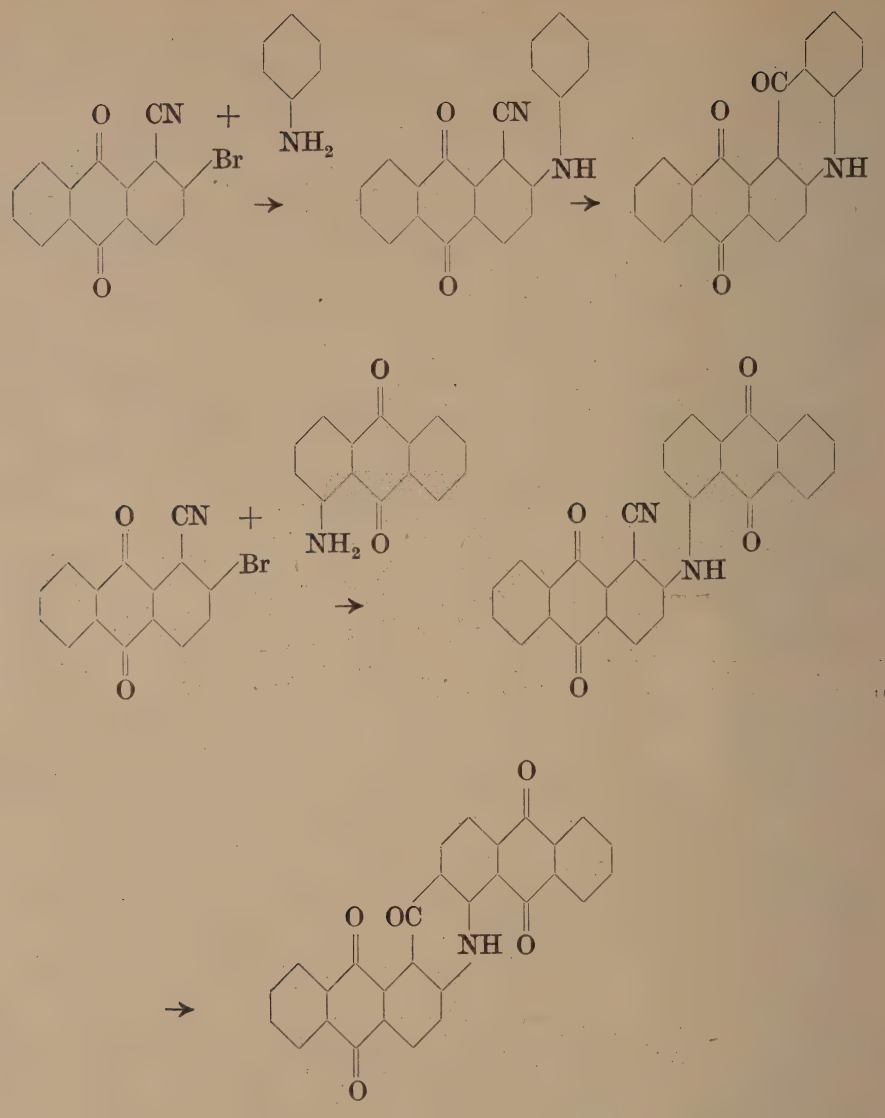
4. Eine weitere Methode der Acridonsynthese ist von Schaarschmidt[1]) ausgearbeitet worden, der von *o-Nitrilen der Arylamino-anthrachinone* oder der Anthrimide ausgeht. Diese *o*-Nitrile sind sehr leicht aus 1-Cyan-2-brom-anthrachinon oder aus *o*-Chlor-benzonitril und einem Arylamin bzw. Amino-anthrachinon erhältlich; sie werden durch Erhitzen mit Schwefelsäure schon bei solchen Temperaturen zu Acridonen kondensiert, die zur Verseifung der Nitrile nicht ausreichen. Im Falle der *o*-Cyan-dianthrimide wenigstens dürfte sich die Acridonbildung also über das Imid vollziehen:



Die Methode versagt kaum jemals und sie ist, da beliebige Aminokörper, z. B. auch Amino-benzanthron und Amino-anthrapyridon zur Anwendung kommen können, außerordentlich vielseitig. *Typische Beispiele* für die Verwendung der Nitrile sind die folgenden:



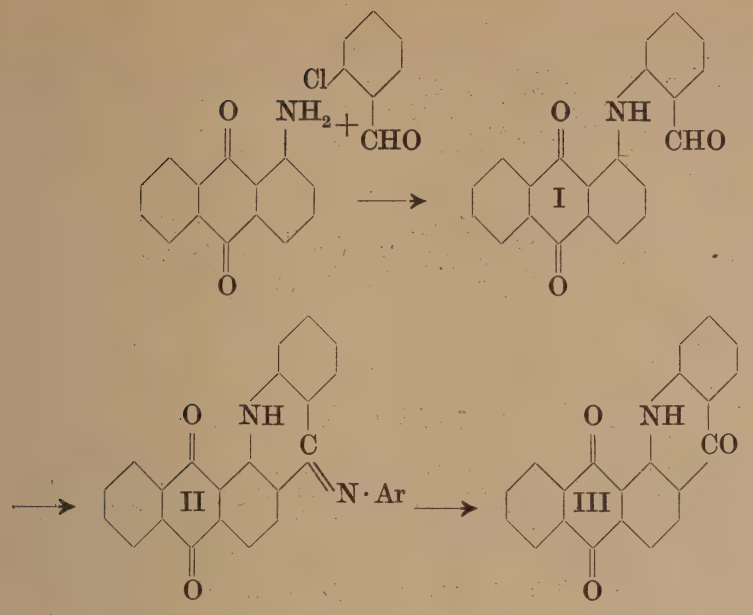
[1]) Schaarschmidt, D.R.P. 269800 (1912); Frdl. 11, 670; A. 405, 95 (1914).



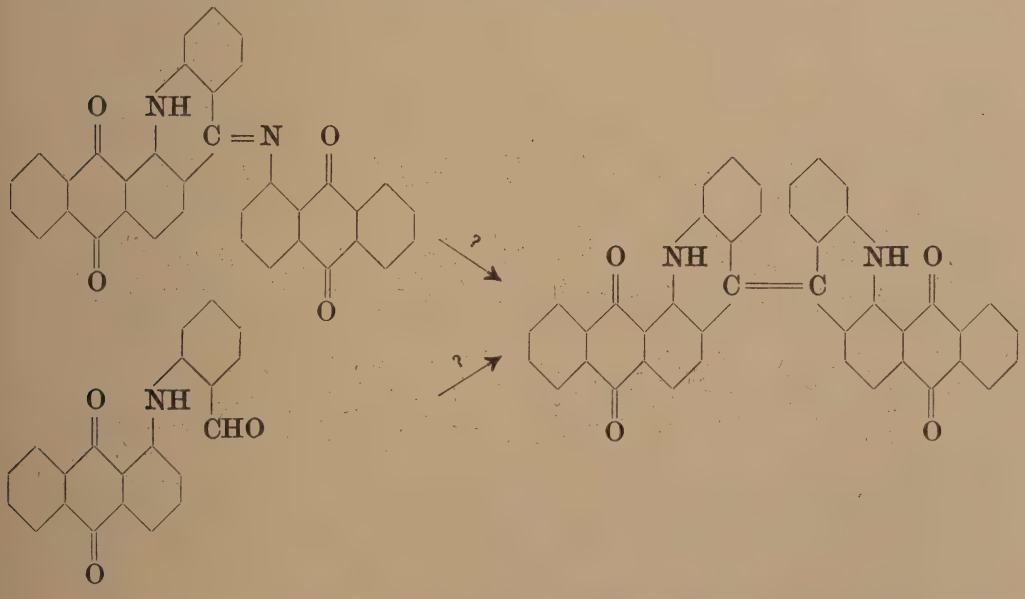
**5.** Die an fünfter Stelle aufgeführte Bildungsweise von Anthrachinonacridonen führt über interessante Zwischenprodukte[1]). Die erforderlichen Aldehyde (1) sind aus *1-Amino-anthrachinonen* und *o-Chlor-benzaldehyd* durch Erhitzen in Gegenwart von etwas Kupfer erhältlich; bemerkenswert ist, daß hierbei keine Azomethinbildung stattfindet. Bei der Weiterkondensation mit einem Amin wird zweckmäßig ein wenig Quecksilbersulfat zugesetzt; handelt es sich um 1-Amino-anthrachinon, so kann das Acridonimid-Derivat (II) auch in einer Operation gewonnen werden. Die Verseifung zum Acridon (III) wird durch Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure bewirkt:

---

[1]) Kalischer und Mayer, B. 49, 1994 (191



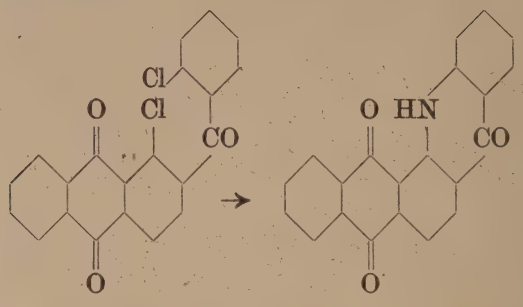

Erhitzt man *o*-Chlor-benzaldehyd und 1-Amino-anthrachinon mit Kaliumacetat, Kupferchlorür und einem Verdünnungsmittel bis gegen 230°, so entsteht schließlich ein blaugrüner Küpenfarbstoff[1]). Vielleicht derselbe bildet sich durch Erhitzen des folgenden Imids für sich oder auch des Aldehyds (I) mit Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen:




6. Als *ganz spezielles Verfahren* von beschränkter Anwendungsfähigkeit und Bedeutung ist das Erhitzen von nach folgendem Schema gebauten

[1]) Cassella, D.R.P. 280711 (1913); Frdl. **12**, 474. — Kalischer und Mayer, B. **49**, 1994 (1916). — Mayer und Stein, B. **50**, 1306 (1917).

*Ketonen* mit Toluolsulfamid, Natriumacetat und Kupfer zu nennen, ein Verfahren, das insofern eine Sonderstellung einnimmt, als bei ihm nicht die Iminogruppe, sondern die Carbonylgruppe zuerst vorhanden ist und die Iminogruppe den Ringschluß vermittelt[1]).




**Derivate.** *Halogenderivate* sind meist so erhalten worden, daß von Polyhalogen-anthrachinonen oder von halogenierten aromatischen Verbindungen ausgegangen wurde[2]), sie können aber auch ganz gut durch nachträgliche Halogenierung der Acridone dargestellt werden[3]), so z. B. mit Brom in Nitrobenzol bei höherer Temperatur oder mit Sulfurylchlorid. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dabei das Halogen in den Benzol- (bzw. Napthalin-) Kern eintritt. Man kann natürlich auch so vorgehen, daß man die Anthrachinonyl-anthranilsäuren vor dem Ringschluß bromiert[4]).

Der Austausch des Halogens gegen Aminreste, auch Anthrachinonyl-aminreste, erfolgt ohne Schwierigkeit auf übliche Weise, entweder in den Acridonen oder schon in den Anthrachinonyl-anthranilsäuren[5]). Freie *Amino-anthrachinon-acridone* können durch Reduktion der *Nitrokörper* gewonnen werden, die bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei Temperaturen zwischen 0 und 5° entstehen, wenn man es nicht vorzieht, von vornherein Polyamino-anthrachinone zu verwenden, in denen nicht alle Aminogruppen durch Anthranilsäurereste ersetzt worden sind[6]).

Auch *Thioäther* sind in üblicher Weise aus Halogen-acridonen erhalten worden[7]).

Anthrachinon-sulfosäuren können zur Acridonsynthese benutzt werden, ohne daß dabei die Sulfogruppen verloren gehen; aus den *Acridon-sulfosäuren* sind sie aber sehr leicht, z. B. durch Erhitzen mit Nitrobenzol zu entfernen[8]).

---

[1]) Bad., D.R.P. 272297 (1913); Frdl. **11**, 669.

[2]) Z. B.: Bad., D.R.P. 237236 (1910); Frdl. **10**, 708. — Ullmann, B. **43**, 536 (1910). — Ullmann und Billig, A. **381**, 22 (1911). — Ullmann und Eiser, B. **49**, 2154 (1916).

[3]) Agfa, D.R.P. 233038 (1910); Frdl. **10**, 704. — Bad., D.R.P. 242063 (1911); Frdl. **10**, 715; 258561 (1910); Frdl. **11**, 671; 263078 (1912); Frdl. **11**, 674. — Ullmann und Ochsner, A. **381**, 1 (1911). — Ullmann und Eiser, B. **49**, 2154 (1916).

[4]) Agfa, D.R.P. 241442 (1910); Frdl. **10**, 706.

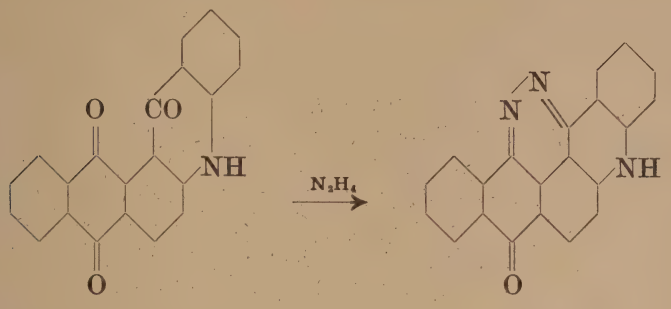
[5]) Agfa, D.R.P. 236441 (1910); Frdl. **10**, 705; 238978 (1910); Frdl. **10**, 707. — Ullmann, B. **43**, 536 (1910). — Ullmann und Billig, A. **381**, 22 (1911).

[6]) Höchst, D.R.P. 239543 (1909); Frdl. **10**, 716; 240327 (1909); Frdl. **10**, 718; 243586 (1909); Frdl. **10**, 716. — Agfa, D.R.P. 238977 (1910); Frdl. **10**, 706. — Bad., D.R.P. 254096 (1912); Frdl. **11**, 674. — I. G., D.R.P. 444984 (1925).

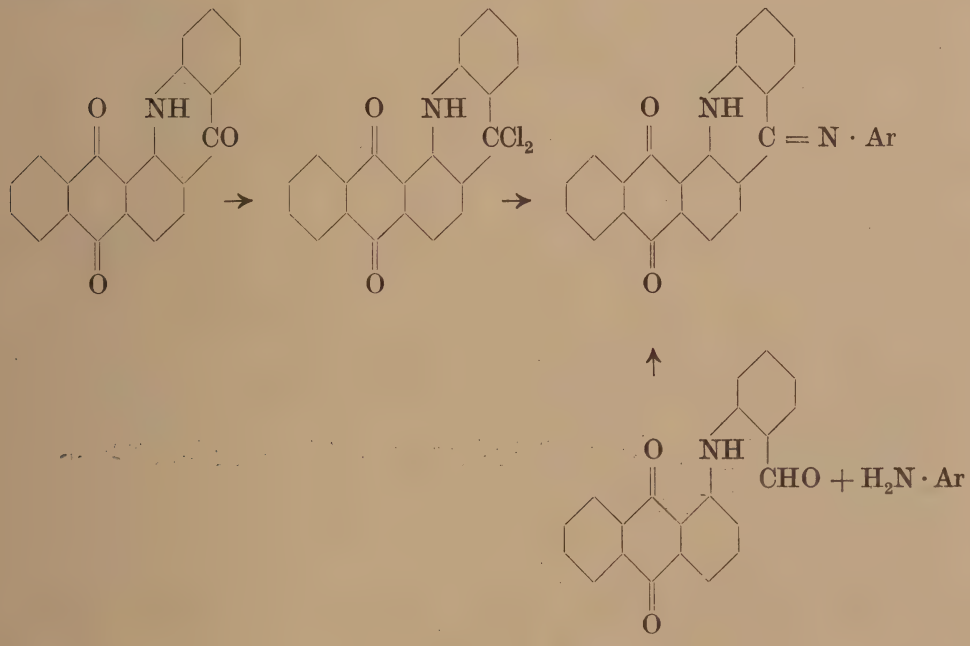
[7]) Bad., D.R.P. 248996 (1911); Frdl. **11**, 675.

[8]) Bad, D.R.P. 287614 (1914); Frdl. **12**, 477; 287615 (1914); Frdl. **12**, 478.

Diejenigen Anthrachinon-acridone, die zwei Carbonyle in $\gamma$-Diketonstellung besitzen, geben mit Hydrazin leicht *Azine* (Pyridazino-anthrone), die auch aus der Küpe färben[1]):




*Chloride* der Acridone bilden sich aus ihnen durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid[2]). Sie geben mit aromatischen Aminen dieselben Acridon-imid-Derivate, die auch aus Anthrachinonylamino-benzaldehyd und Aminen entstehen:




Über ein kompliziertes Pyranthron, das zugleich Acridon ist, vgl. S. 770.

**Eigenschaften.** Die Anthrachinon-acridone sind z. T. sehr hochschmelzende Körper von äußerst geringer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Sie bilden mit starken Mineralsäuren *Salze*, die sich zum großen Teil durch *Schwerlöslichkeit* auszeichnen. Man kann diesen Umstand mit Vorteil zur Abtrennung und Reinigung der Acridone benutzen. Monobrom-anthrachinon-acridon z. B. färbt viel reiner als das Rohprodukt, wenn es aus

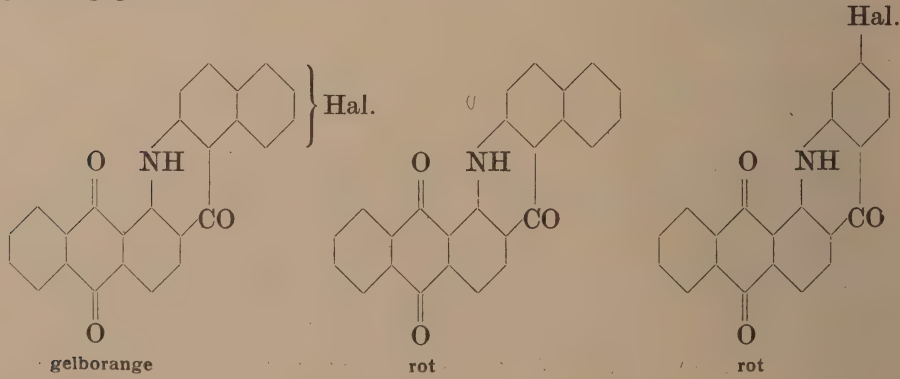
[1]) Bad., D.R.P. 248582 (1911); Frdl. **11**, 676.
[2]) Kalischer und Mayer, B. **49**, 1999 (1916).

dem mit starker Schwefelsäure bereiteten Sulfat durch Wasser wieder abgeschieden worden ist[1]). Einige Anthrachinon-acridone haben auch sauren Charakter und sind daher alkaliunecht.

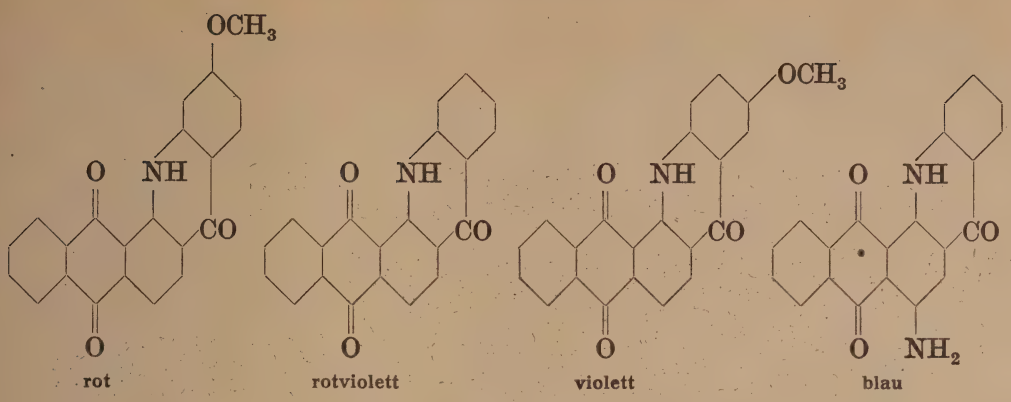
*Färberisch* brauchbar sind von den drei Gruppen von Acridonen, die nur einen Anthrachinonkern enthalten (I, II und III auf S. 685) ausschließlich diejenigen mit $\alpha$-ständiger Iminogruppe (Typus I), und dieselbe Bedingung: mindestens eine Iminogruppe einem Carbonyl benachbart, scheint für die *Alkaliechtheit* bei den Diphthaloyl-acridonen erfüllt sein zu müssen. Die übrigen Acridone sind, auch wenn sie an sich (orange) Färbungen liefern, wegen ihrer *Alkaliempfindlichkeit* als Farbstoffe und Farbstoff-Muttersubstanzen nicht verwendbar. Ähnliche Erscheinungen finden wir auch an anderer Stelle, z. B. in der Thioxanthonreihe wieder.

Ein auffallender und wichtiger Effekt ist die *Aufhellung* des im Durchschnitt violettroten Farbtones durch Halogene, die bis zur Erreichung stark gelbstichig roter Töne gehen kann. Hand in Hand mit dieser Verschiebung des Farbtones nach dem roten Ende hin geht gewöhnlich eine Vermehrung der Affinität zur Faser. Einen besonders günstigen Einfluß übt ein Halogen im Benzolkern in *p*-Stellung zur Carbonylgruppe des Heterozyklus aus. Solche Acridone können wie Indigo angewandt werden, liefern aber Färbungen von der Nuance und Echtheit des Türkischrots. Eines der Acridone, das einen Naphthalinkern enthält, ist an sich schon durch eine rein rote Nuance ausgezeichnet; bei ihm erzeugen eintretende Halogenatome sogar gelbstichig orange Töne. Da nach Schaarschmidt auch die Acridone mit zwei Anthrachinonkernen nur rotorange bis braungelb gefärbt sind und ihre Küpen ebenfalls große Affinität zur Faser besitzen, kann man die Wirkung der Angliederung eines weiteren Phthaloylrestes (in geeigneter Lage) an den Acridon-Benzolring qualitativ durchaus dem Eintritt von Halogenen vergleichen.

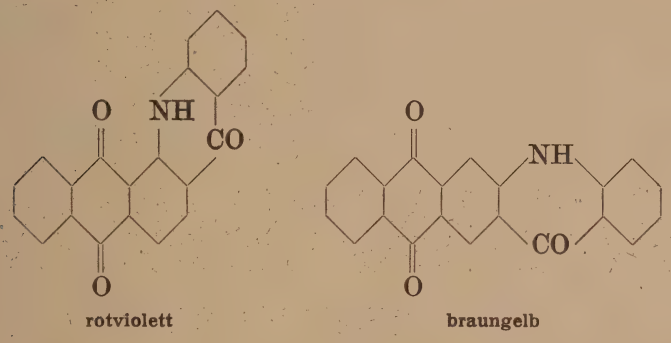
Amino- und Arylaminogruppen sowie Arylmercaptanreste wirken vermöge ihrer auxochromen Natur *farbvertiefend*, erzeugen also blaue bis grünblaue Töne, besonders, wenn sie sich im Anthrachinonkern in *p*-Stellung zur Iminogruppe befinden. Methoxygruppen wirken sehr verschieden in 2′- und 3′-Stellung: in ersterer *farbvertiefend*, in letzterer *farberhöhend*, ähnlich wie Halogenatome in dieser Stellung. Als instruktive *Beispiele* seien folgende gegeben:



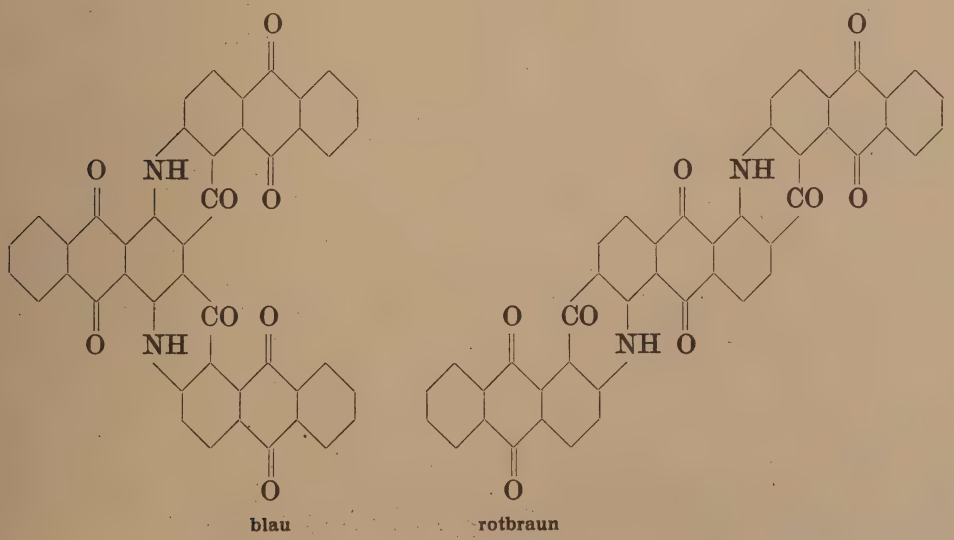

[1]) Bad., D.R.P. 253090 (1911); Frdl. 11, 673.

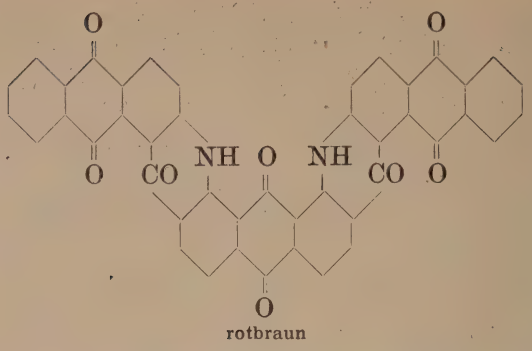



Was die Acridone mit drei Anthrachinonkernen betrifft (Trianthrimiden entsprechend), so liegen hier Gesetzmäßigkeiten allgemeinerer Natur vor (vgl. S. 22ff.). Hervorgehoben seien die Unterschiede der linearen von den angularen:

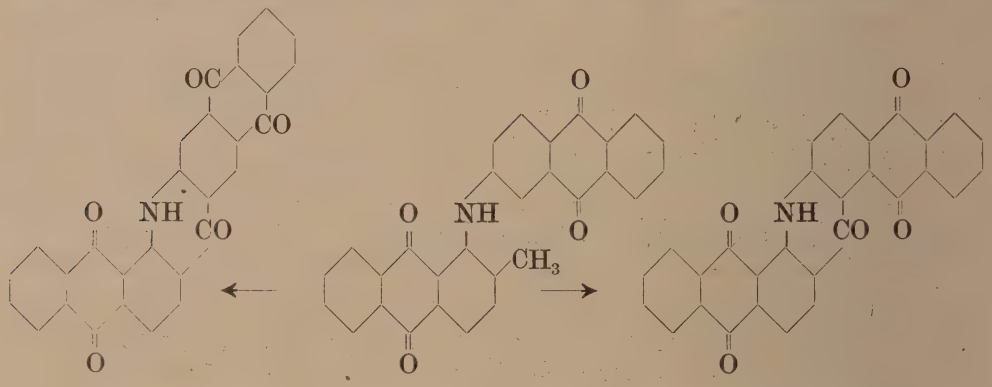



und die besondere Farbtiefe der 1,4-Bis-acridone:

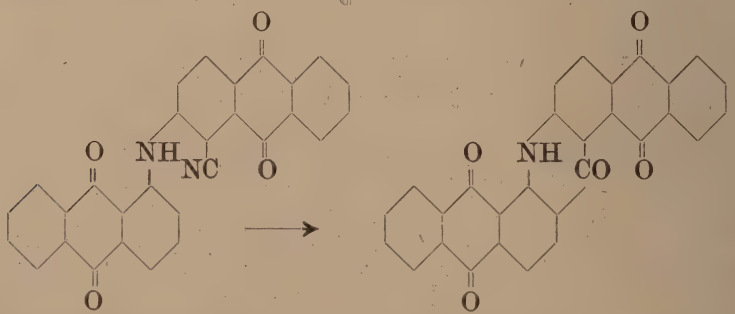





**Besonderes.** Die wichtigeren Anthrachinon-acridone finden sich, soweit sie wohldefiniert sind, einzeln in der Tabelle aufgeführt, und die Farbstoffe unter ihnen sind noch einmal gesondert zusammengestellt worden. Es bleibt nur noch übrig, auf die Widersprüche hinzuweisen, die sich bei der Bearbeitung des *trans-bisang.* Diphthaloyl-acridons ergeben haben. Von drei Seiten wird der Anspruch erhoben, diesen Körper erhalten zu haben, von der B.A.S.F.[1]), von Eckert und Halla[2]) und von Schaarschmidt[3]), in allen Fällen nach verschiedener Methode. Übereinstimmung betreffs der Eigenschaften herrscht nur zwischen den Angaben der B.A.S.F. und von Schaarschmidt. Ersterer Angabe mag geringere Bedeutung zugeschrieben werden, weil die Methode zwei Möglichkeiten der Kondensation zuläßt:

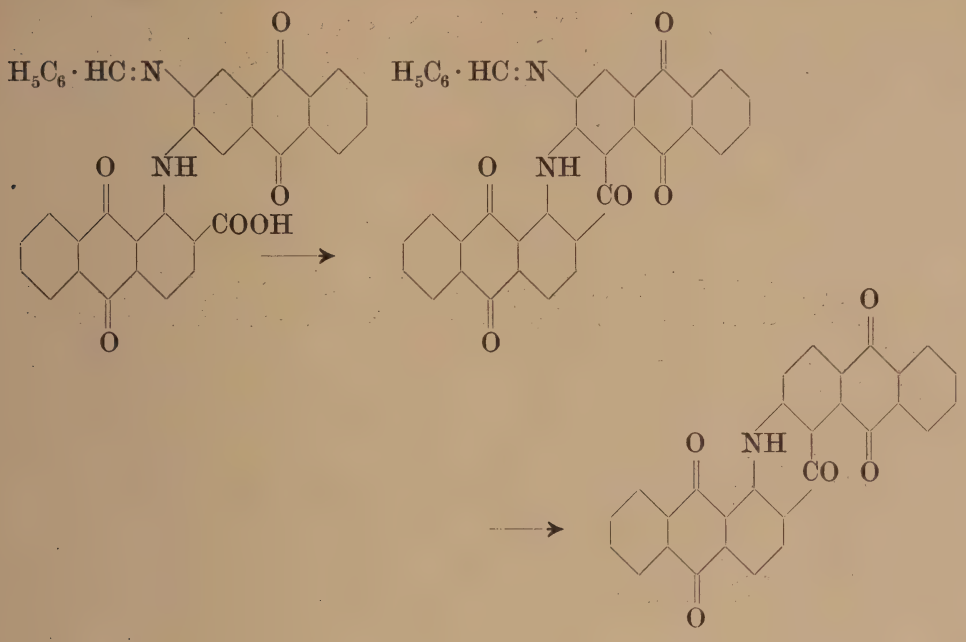



Schwerer wiegt, daß sowohl nach Schaarschmidts Methode nur ein Acridon entstehen kann:

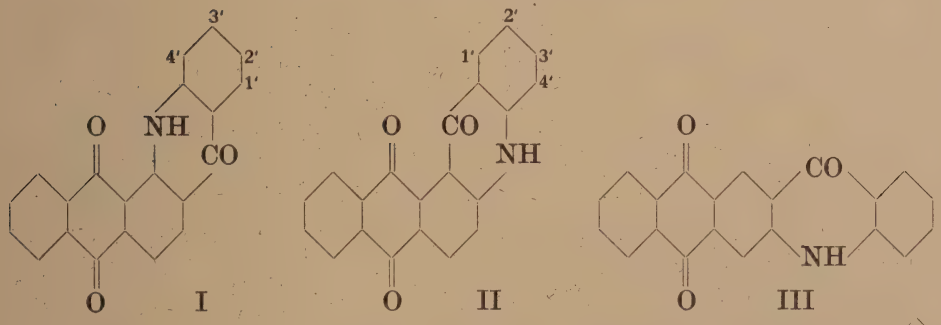


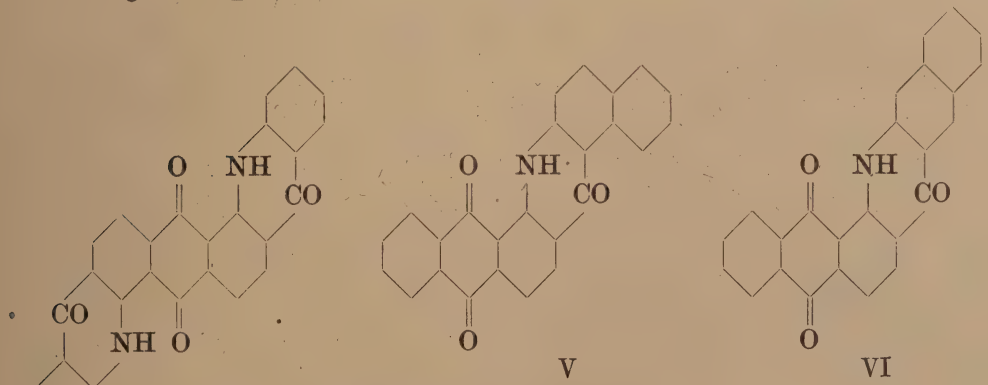

[1]) Bad., D.R.P. 192436 (1906); Frdl. 9, 792. [2]) Eckert u. Halla, M. 35, 755 (194).
[3]) Schaarschmidt, A. 405, 95 (1914); B. 50, 164 (1917).

als daß auch Eckert und Halla ihr Acridon auf eine Weise dargestellt haben, die eindeutige Resultate erwarten läßt, weil die 3′-Stellung bei der Kondensation besetzt ist:

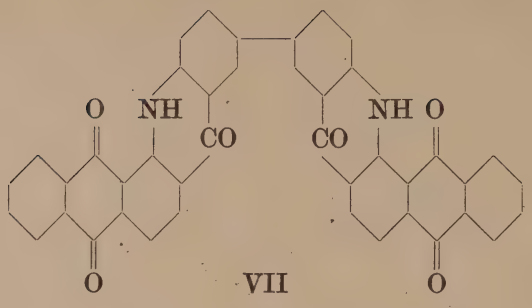



*Typen der Anthrachinon-acridone*[1]).

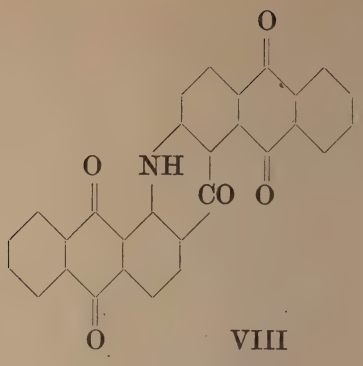


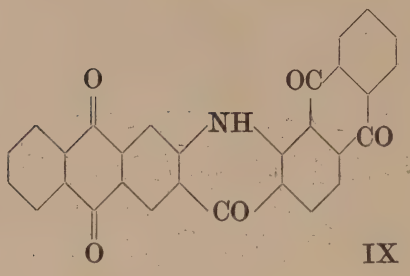

[1]) Die Zahlen stimmen mit denen der Tabelle überein.



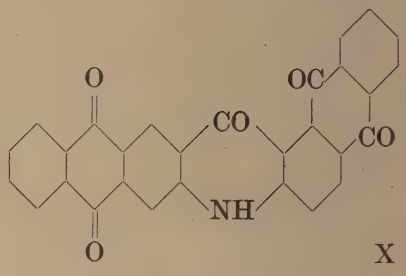
VII



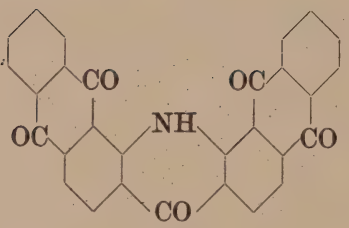
VIII



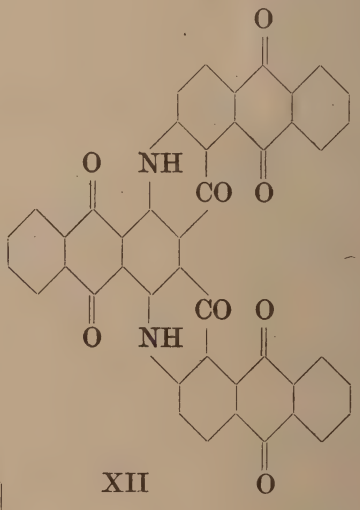
IX



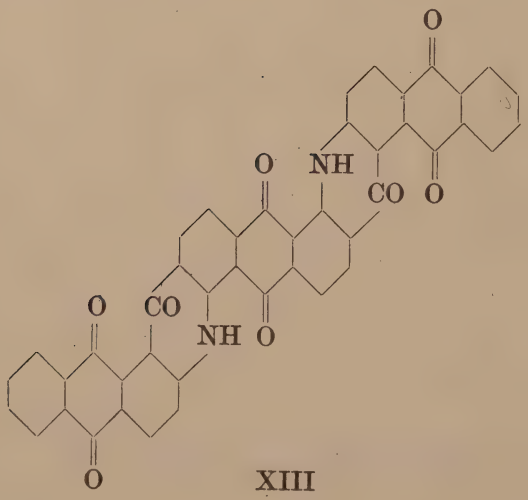
X



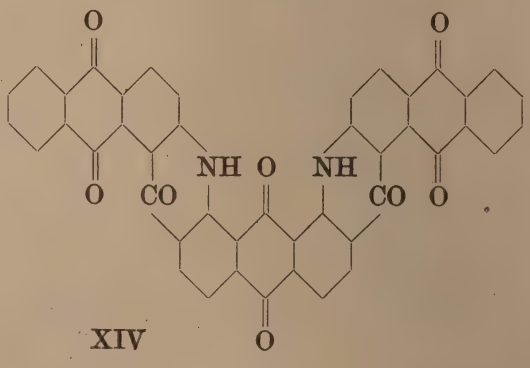
XI



XII



XIII



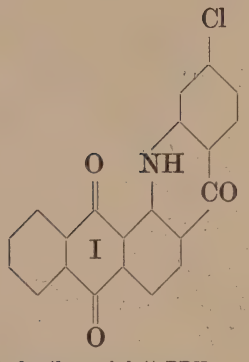
XIV

## Tabelle 63. Anthrachinon-acridone.

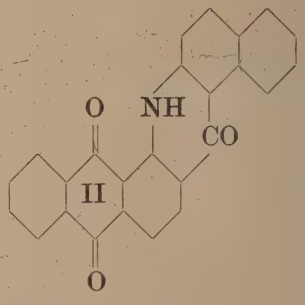
| Typus (vgl. die Übersicht) | Schmelzpunkt | Färbung auf Baumwolle | Farbe der Küpe | Autor |
|---|---|---|---|---|
| I „Anthrachinon-2,1-acridon" | 380° | rotviolett | blau | Ullmann u. Ochsner, A. 381, 1. — Ullmann, B. 43, 536. — Schaarschmidt, A. 405, 95 |
| 3-Bromderivat | 303° | violett | tief violett | Ullmann u. Eiser, B. 49, 2154 |
| 4-Chlorderivat | 267° (korr.) | rotviolett | kirschrot | Ullmann u. Billig, A. 381, 22 |
| 3,x-Dibromderivat | 298° | rotviolett | tief violett | Ullmann u. Eiser, B. 49, 2154 |
| 4-Amino-3-bromderivat | 400° | blau | violettbraun | Ullmann u. Eiser, B. 49, 2154 |
| 4-Aminoderivat | — | blau | violett | Höchst, D.R.P. 243586 |
| 4-*p*-Toluidinoderivat | ca. 300° | blaugrün | violett | Ullmann u. Billig, A. 381, 22 |
| 4-α-Anthrachinonylaminoder. | > 410° | blaugrau | violettbraun | Ullmann u. Eiser, B. 49, 2154 |
| 4-*p*-Tolylthioderivat | — | blau | violett | Bad., D.R.P. 248996 |
| 2′-Methoxyderivat | 308° (korr.) | violett | violett | Ullmann u. Dootson, B. 51, 9 |
| 3′-Methoxyderivat | 350° (korr.) | rot | rot | Ullmann u. Dootson, B. 51, 9 |
| 3′-Chlorderivat | — | gelblich rot | rotviolett | Höchst, D.R.P. 245875 |
| 2′,4′-Dibromderivat | > 300° | rot | violett | Bad., D.R.P. 246966 |
| II „Anthrachinon-1,2-acridon" | — | orangegelb | blutrot | Ullmann, B. 43, 536 |
| 2′-Chlorderivat | — | gelborange | rot | Schaarschmidt, A. 405, 95 |
| III | > 440° | braungelb | gelbbraun | Ullmann u. Dasgupta, B. 47, 563 |
| IV | > 360° | violett | blauviolett | Ullmann u. Ochsner, A. 381, 1 |
| V | 405° | rot | violettrot | Ullmann u. Bincer, B. 49, 748 |
| 4-*p*-Tolylthioderivat | — | grünlichblau | violett | Bad., D.R.P. 248996 |
| VI | ca. 360° | blauviolett | grün | Ullmann u. Dootson, B. 51, 9 |
| VII | — | violettbraun | violett | Brass, B. 46, 2906 |
| VIII (?) | — | rotorange | blauviolett | Schaarschmidt, A. 405, 95 |
| | — | orange | violett | Bad., D.R.P. 192436 |
| | — | blauviolett | rotgelb | Eckert u. Halla, M. 35, 755 |
| 4,10-(N-Methyl-pyridono)-Derivat | — | rot | rot | Schaarschmidt, A. 405, 95 |
| IX | > 440° | orange | violettbraun | Ullmann u. Dasgupta, B. 47, 565 |

| Typus (vgl. die Übersicht) | Schmelzpunkt | Färbung auf Baumwolle | Farbe der Küpe | Autor |
|---|---|---|---|---|
| X | — | braungelb | rot | Schaarschmidt, A. 405, 95 |
| XI | — | violett | blaurot | Eckert u. Halla, M. 35, 775 |
| XII | — | violettblau | violett | Schaarschmidt, A. 405, 95 |
| XIII | — | braunrot | violettblau | Schaarschmidt, A. 405, 95 |
| XIV | — | rotbraun | violettblau | Schaarschmidt, A. 405, 95 |

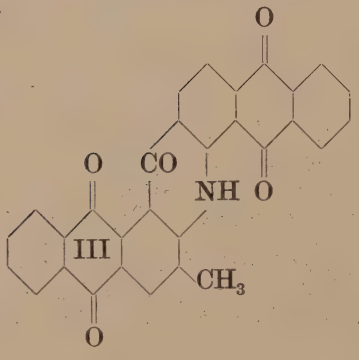
*Farbstoffe.*



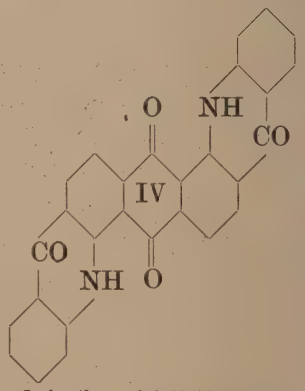

Indanthrenviolett RRK




Indanthrenrot BN, RK




Indanthrenorange




Indanthrenviolett RN extra

**Indanthrenviolett RRK** (Bad.) (I) aus 1-Chlor-2-(*o,p*-dichlorbenzoyl-) anthrachinon, aus 1-Chlor-anthrachinon und 4-Chlor-2-aminobenzoesäure oder durch Chlorieren des Anthrachinon-2,1-acridons zugänglich[1]), färbt aus rotvioletter Küpe rein blaurot von der Nuance des Türkischrot.

[1]) Höchst, D.R.P. 245875 (1910); Frdl. **10**, 719. — Bad., D.R.P. 272297 (1913); Frdl. **11**, 669.

**Indanthrenrot BN, RK** (Bad.) (II). Aus 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure (oder 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure) und β-Naphthylamin wird die 1-(β-Naphthylamino)-anthrachinon-2-carbonsäure dargestellt, deren Chlorid unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid, bei der Reduktion oder auch beim bloßen Erhitzen das Acridon liefert[1]). Aus violetter Küpe werden mit diesem ziegelrote Färbungen erhalten. Seine Halogenderivate färben orange, sehr echt[2]).

**Indanthrenorange 3R** (Bad.) (III) ist wegen der Empfindlichkeit von Chloranthrachinon-carbonsäuren gegen Erhitzen auf ziemlich umständlichem Wege über eine Ketonsäure dargestellt worden (vgl. S. 675), könnte aber nach der Schaarschmidtschen Methode einfacher gewonnen werden[3]). Es färbt aus violetter Küpe rotorange.

**Indanthrenviolett RN extra** (Bad.) (IV). Aus 1 Mol 1,5-Dichlor-anthrachinon und 2 Molen Anthranilsäure oder aus 1 Mol 1,5-Diamino-anthrachinon und 2 Molen *o*-Chlor-benzoesäure stellt man die 1,5-Bisanthranilsäure des Anthrachinons dar, die beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in das Bisacridon übergeht[4]). Dieses färbt aus blauvioletter Küpe violett. In demselben Tone färbt auch seine Sulfosäure.

## Thioxanthone.

**Darstellung.** Die Anthrachinon-thioxanthone gleichen bezüglich Darstellung und Eigenschaften den Acridonen des Anthrachinons so sehr, daß vieles bei den Acridonen gesagte auch hier Geltung hat. Die meistangewandte Methode zur Darstellung der Thioxanthone bedient sich der *o-Carbonsäuren von Arylmercaptanen des Anthrachinons* als Ausgangsmaterialien, und auch hier hat man wieder vier Varianten betreffs Darstellung dieser Säuren:

1. Kondensation eines Anthrachinon-mercaptans mit einer aromatischen *o*-Halogen-carbonsäure.

2. Kondensation eines Halogen-anthrachinons mit einer aromatischen Mercaptan-*o*-carbonsäure.

3. Kondensation einer Anthrachinon-mercaptan-*o*-carbonsäure mit einer aromatischen Halogenverbindung.

4. Kondensation einer Halogen-anthrachinon-*o*-carbonsäure mit einem aromatischen Mercaptan.

Für den *Ringschluß* stehen wiederum die bei den Acridonen beschriebenen Hauptmethoden zur Verfügung: Erhitzen mit konz. Schwefelsäure[5]) (Chlorsulfonsäure oder Oleum bei gewöhnlicher Temperatur) oder besser Erhitzen der Säurechloride für sich oder mit Aluminiumchlorid[6]). Es läßt sich aber auch

[1]) Bad., D.R.P. 237236 (1910); Frdl. **10**, 708; 237237 (1910); Frdl. **10**, 710. — Ullmann und Bincer, B. **49**, 748 (1916).

[2]) Bad., D.R.P. 242063 (1910); Frdl. **10**, 715.

[3]) Bad., D.R.P. 237546 (1910); Frdl. **10**, 711.

[4]) Bad., D.R.P. 234977 (1909); Frdl. **10**, 713.

[5]) Bayer, D.R.P. 216480 (1908); Frdl. **9**, 746. — Bad., D.R.P. 234977 (1909); Frdl. **10**, 713; 243750 (1911); Frdl. **10**, 726. — Höchst, D.R.P. 243587 (1910); Frdl. **10**, 728. — Sander, D.R.P. 253983 (1911); Frdl. **11**, 680. — Ullmann, B. **43**, 539 (1910).

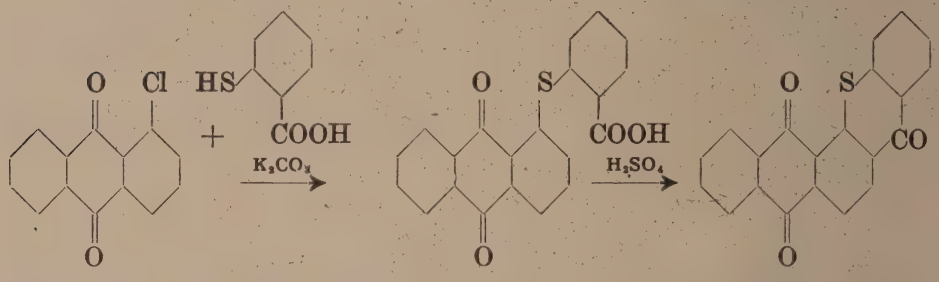
[6]) Ullmann, D.R.P. 238983 (1910); Frdl. **10**, 723. — Frey, B. **45**, 1361 (1912); — Bad., D.R.P. 243750 (1911); Frdl. **10**, 726. — Ullmann und Knecht, B. **44**, 3125 (1911).

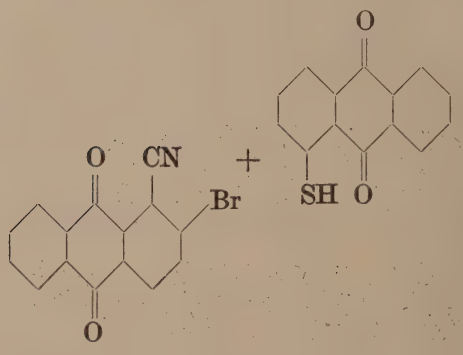
die Synthese der Säure und der Thioxanthonringschluß in einer Operation vereinigen[1]).

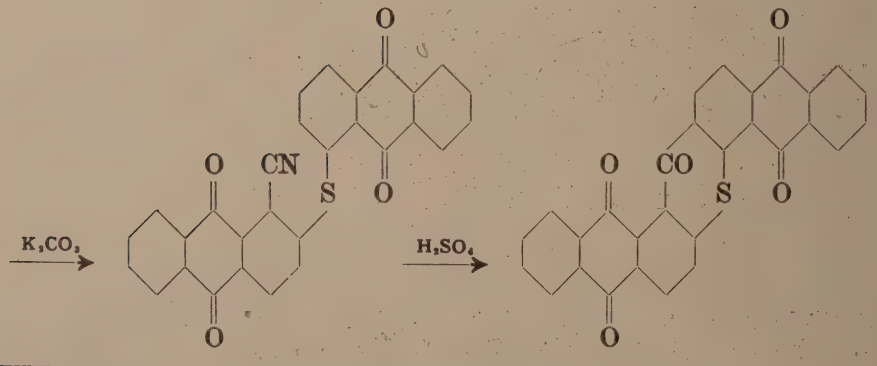
Die Schaarschmidtsche *Nitrilmethode* ist von dem Erfinder gleichfalls zur Synthese der Thioxanthone angewandt worden; Kondensationsmittel ist hier konzentrierte Schwefelsäure[2]).

Drittens sind Thioxanthone dann noch durch Erhitzen von *o-Dichloranthrachinonyl-ketonen mit Natriumsulfid* in wäßrig-alkoholischer Lösung erhalten worden[3]).

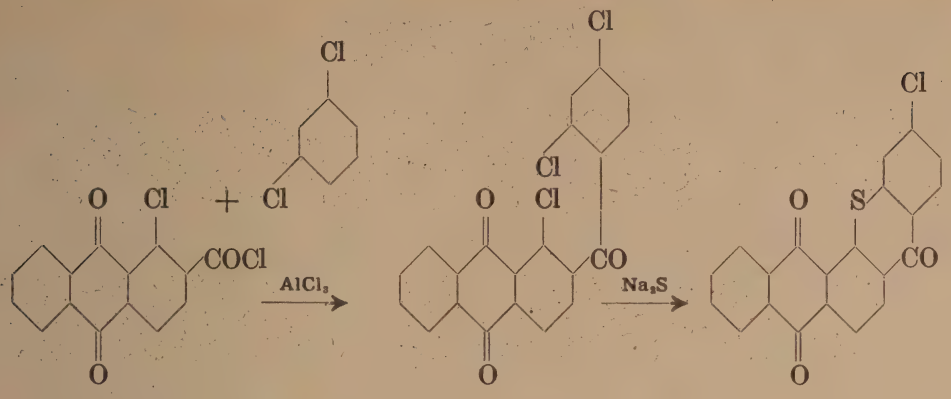
*Typische Beispiele* für die drei Methoden sind folgende:




[1]) Bad., D.R.P. 248996 (1911); Frdl. 11, 675.
[2]) Schaarschmidt, D.R.P. 269800 (1912); Frdl. 11, 670.
[3]) Bad., D.R.P. 272297 (1913); Frdl. 11, 669.




**Derivate.** *Halogenderivate* sind teils durch direkte Halogenierung, teils durch Verwendung halogenhaltiger Ausgangsmaterialien gewonnen worden[1]). Beim Halogenieren der Thioxanthone mit nur einem Anthrachinonkern tritt das Halogen, wie es scheint, nur in den Benzolkern ein.

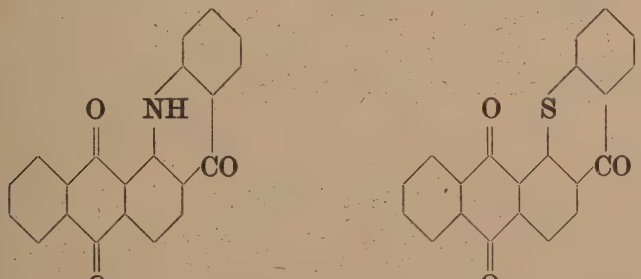
*Nitroderivate* wurden mit Salpeterschwefelsäure erhalten[2]).

*Primäre Amine* entstehen aus ihnen durch Reduktion[3]), während *Arylaminoderivate* leichter durch Austausch von Halogenatomen zu erhalten sind[4]).

*Thioäther* entstehen durch ebensolchen Austausch[5]).

*Oxyderivate* kann man von halogenierten Oxy-anthrachinonen ausgehend darstellen[6]).

**Eigenschaften.** Auf die Ähnlichkeiten zwischen Thioxanthonen und Acridonen des Anthrachinons wurde bereits hingewiesen. Gleich letzteren geben auch von den Thioxanthonen nur diejenigen brauchbare *Färbungen*, die α-ständigen Schwefel besitzen. Verglichen mit den Acridonen, haben die Thioxanthone etwas nach dem roten Spektralende verschobene Nuancen, doch ist die Aufhellung des Farbtones in manchen Fällen nur unerheblich:




rotviolett orange

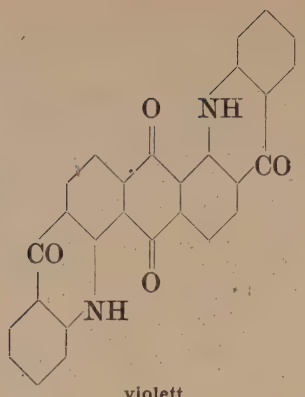
[1]) Ullmann, D.R.P. 242386 (1910); Frdl. 10, 724. — Bad., D.R.P. 243750 (1911); Frdl. 10, 726; 258561 (1910); Frdl. 11, 671.

[2]) Schaarschmidt, D.R.P. 250271 (1910); Frdl. 11, 681.

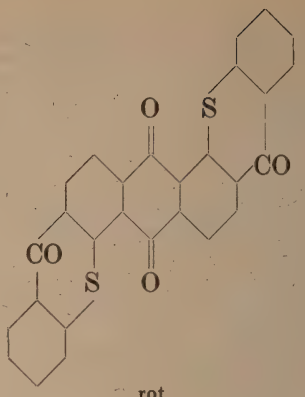
[3]) Höchst, D.R.P. 243587 (1910); Frdl. 10, 728; 248469 (1910); Frdl. 10, 729. — Schaarschmidt, D.R.P. 250271 (1910); Frdl. 11, 681; 250272 (1910); Frdl. 11, 682.

[4]) Höchst, D.R.P. 231854 (1909); Frdl. 10, 730. — Ullmann, D.R.P. 242386 (1910); Frdl. 10, 724. [5]) Bad., D.R.P. 248996 (1911); Frdl. 11, 675.

[6]) Frey, B. 45, 1361 (1912).




violett




rot

Tabelle 64.
**Anthrachinon-thioxanthone.**

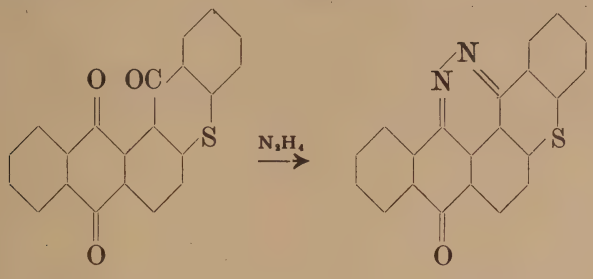
| Typus[1]) | Schmelzpunkt | Färbung auf Baumwolle | Farbe der Küpe | Farbe der Lösung in Schwefelsäure | Autor |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 346° (korr.) | orangerot | blau | blaurot | Ullmann u. Knecht B. 44, 3125 |
| | 335° | | | | Ullmann, D.R.P. 238983 |
| 4-Aminoderivat | — | blau | blau | — | Höchst, D.R.P. 243587 |
| 5-α-Anthrachinonylamino-derivat | — | bordeaux | braunviolett | rotbraun | Höchst, D.R.P. 231854 |
| 2′,3′-Dichlorderivat | — | gelborange | violett | — | Bad., D.R.P. 243750 |
| 2′,4′-Dichlorderivat | — | gelb | violett | — | Bad., D.R.P. 243750 |
| II | 278° (korr.) | gelb | grün | weinrot | Ullmann, B. 43, 539. — Ullmann u. Knecht, B. 44, 3125 |
| IV | > 360° | rot | blau | weinrot | Ullmann u. Knecht, B. 44, 3125. — Ullmann, D.R.P. 238983 |
| V | — | orangerot | blau | braunrot | Bad., D.R.P. 243750 |
| VIII | — | orange | bläulichgrün | — | Schaarschmidt, D.R.P. 269800 |
| IX | — | gelb | rot | orangerot | Sander, D.R.P. 253983 |
| XIII | — | orangerot | violett | — | Schaarschmidt, D.R.P. 269800 |

*Substituenten* verschieben die Nuancen in bekannter Weise; eine Aminogruppe in 4-Stellung z. B. erzeugt ein Blau. Wichtig ist wiederum die Aufhellung durch Halogen im Benzolkern. Die beiden wichtigsten Farbstoffe der Gruppe sind chlorierte Thioxanthone.

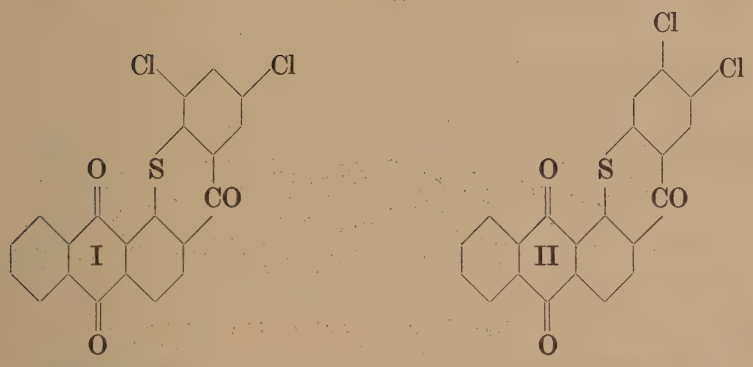
[1]) Die Zahlen beziehen sich auf diejenigen der Acridone (S. 685), bei denen also NH durch S zu ersetzen ist.

Über die weiteren Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution möge hier nichts weiteres gesagt werden, weil dieser Punkt in einem besonderen Kapitel unter allgemeineren Gesichtspunkten behandelt worden ist.

Thioxanthone mit einem Carbonyl in α-Stellung geben beim Behandeln mit Hydrazin *Azine*[1]):




*Farbstoffe.*




Indanthrengelb GN Indanthrengoldorange GN

**Indanthrengelb GN** (Bad.) (I) wird aus 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure und 2,4-Dichlor-thiophenol mit nachfolgendem Ringschluß gewonnen[2]). Es färbt aus violetter Küpe orangegelb.

**Indanthrengoldorange GN** (Bad.) (II) wird analog dem vorigen mittels 3,4-Dichlor-thiophenol dargestellt[3]). Seine Küpe ist gleichfalls violett, die Färbungen sind röter.

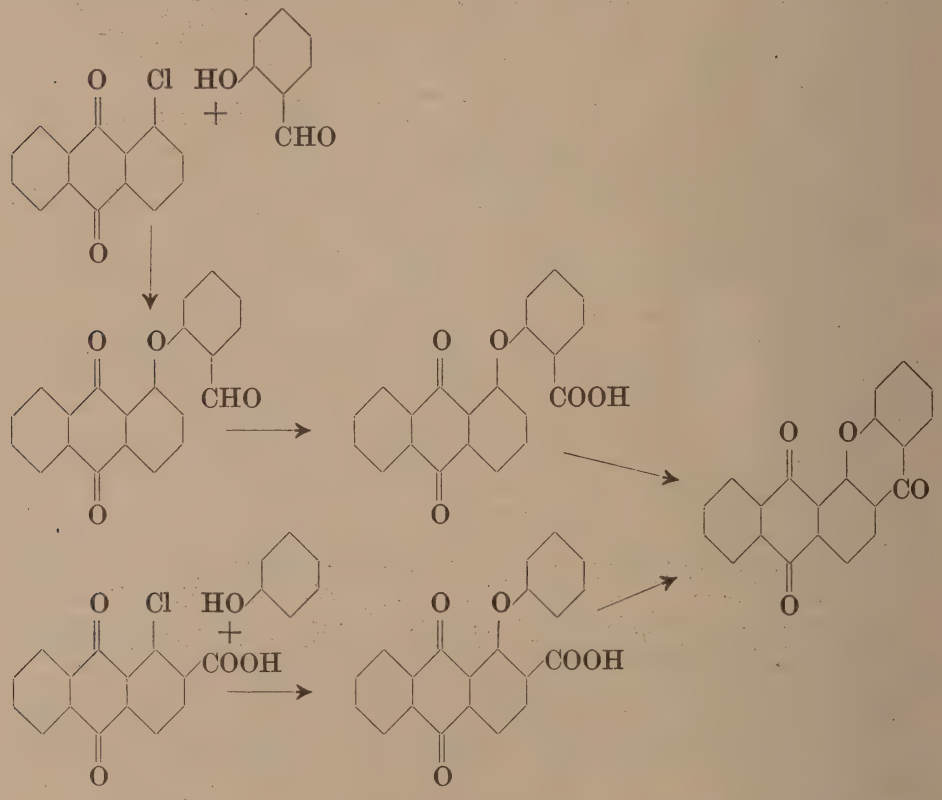
## Xanthone.

**Darstellung.** Die Xanthone des Anthrachinons sind wegen des geringeren Interesses, das sie bieten, noch sehr wenig bearbeitet worden, und die Methodik ihrer Darstellung ist noch wenig ausgebaut. Nicht alle Methoden, die zu Acridonen und Thioxanthonen führen, lassen sich auch zur Gewinnung der Xanthone anwenden. Die *Carbonsäure-Methode*, die ja die wichtigste zur Darstellung der erstgenannten Körperklassen ist, kann hier nur in der Weise bequem durchgeführt werden, daß man Carbonsäuren mit der Carboxylgruppe im Anthrachinonkern benutzt. Versucht man dagegen, z. B. Anthrachinon-

[1]) Ullmann, B. **43**, 539 (1910). — Ullmann und Knecht, B. **44**, 3129 (1911).
[2]) Bad., D.R.P. 243750 (1911); Frdl. **10**, 726.
[3]) Bad., D.R.P. 243750 (1911); Frdl. **10**, 726.

1-salicylsäure aus 1-Chlor-anthrachinon und Salicylsäure herzustellen, so wird entweder die Carboxylgruppe abgespalten, oder die Kondensation verläuft in anderer als der gewünschten Richtung. Nur Salicylaldehyd führt hier zum Ziel. Der entstehende Aldehyd ist aber sehr beständig und erfordert längeres Kochen mit Chromsäure in Eisessig zwecks Überführung in die Carbonsäure, die dann das Xanthon in bekannter Weise liefert[1]).

Bequemer erscheint demgegenüber der Weg über die *1-Phenoxy-anthrachinon-2-carbonsäure*, die aus der 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure mit Phenol und Ätzkali bei 150° entsteht[2]). Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid geht sie in das Xanthon über:



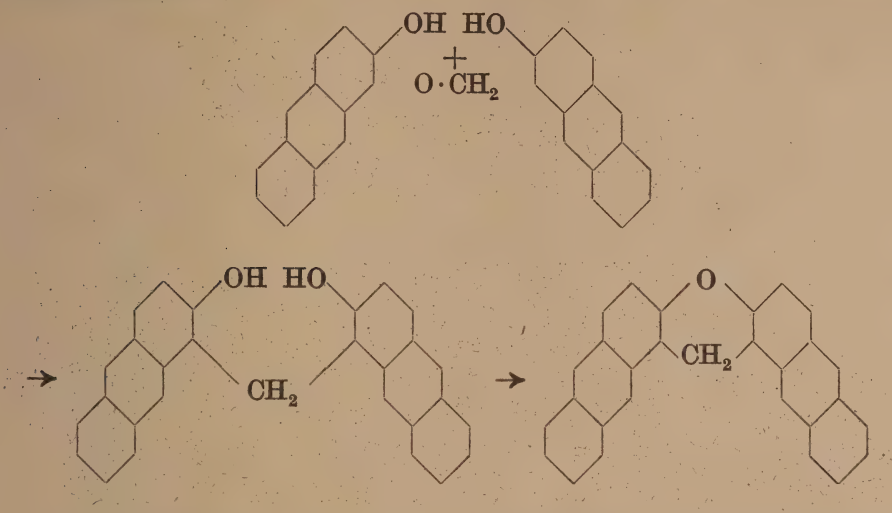

Auf entsprechende Weise, aus 2-Phenoxy-anthrachinon-3-carbonsäure ist auch das 2,3-Xanthon gewonnen worden[3]).

Zur Darstellung der *Xanthone mit zwei Anthrachinonkernen* ist ein Umweg über die *Dinaphtho-xanthene* einzuschlagen[4]). In beiden Systemen — Xanthenring und Anthracenringen — müssen dann die cyclischen Carbonylgruppen durch Oxydation erzeugt werden.

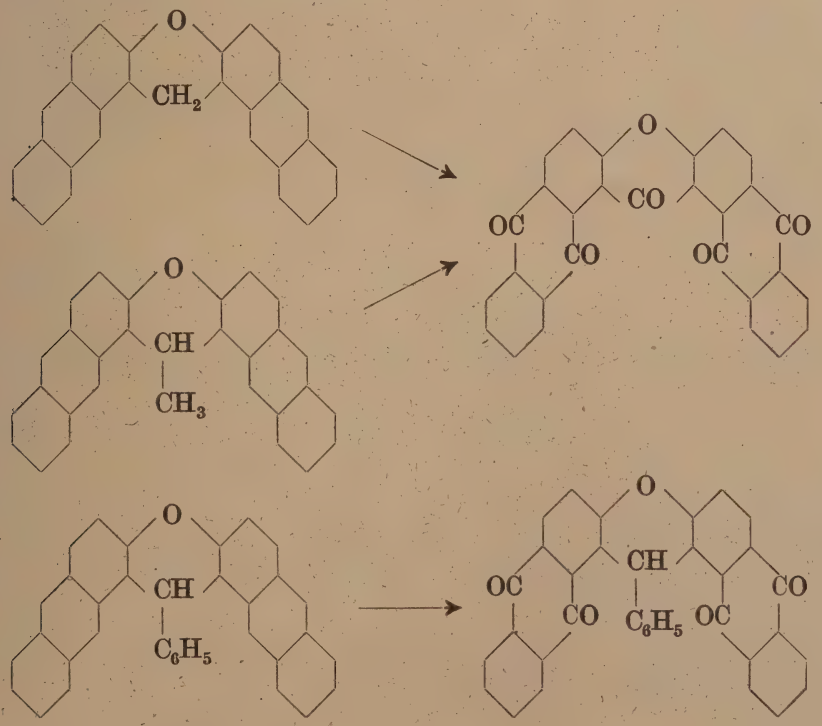
Ausgangsmaterial ist 2-Anthrol, das sich mit Aldehyden in saurer oder alkalischer Lösung zu 2,2′-Dioxy-1,1′-dianthryl-methan (I) und seinen Deri-

[1]) Ullmann und Ürményi, B. 45, 2259 (1912).
[2]) Bad., D.R.P. 251696 (1911); Frdl. 11, 682.
[3]) Ullmann und Dasgupta, B. 47, 566 (1914).
[4]) Ullmann und Ürményi, B. 45, 2259 (1912).

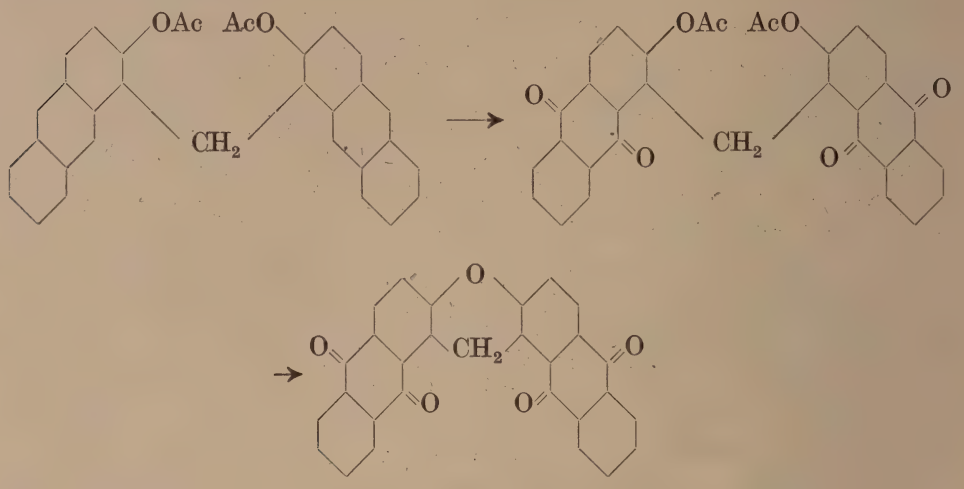
vaten kondensieren läßt, die beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid dann die Xanthene geben. So entsteht mit Formaldehyd das *Dinaphtho-xanthen* (*Dianthracen-xanthen*).




Mit Acetaldehyd entsteht das *C-Methylderivat*, mit Benzaldehyd das *C-Phenylderivat*. Nur das erste von beiden gibt bei der Oxydation mit Chromsäure gleich dem Dianthracen-xanthen selbst das *Diphthaloyl-xanthon* (*1,2, 1',2'-Dianthrachinon-xanthon*), während im Phenylderivat einzig die beiden Anthracenkerne zu Anthrachinonkernen oxydiert werden, nicht jedoch der Mittelkern zu einem $\gamma$-Pyronring:



Oxydiert man das 2,2′-Diacetoxy-1,1′-di-anthryl-methan, so werden die beiden Anthracenkerne zu Anthrachinonkernen oxydiert, ohne gleichzeitigen Ringschluß, führt man diesen nachträglich aus, so erhält man ein *Diphthaloyl-xanthen*:




**Eigenschaften.** Bewirkte schon der Schwefel in den Thioxanthonen auf Aufhellung des Farbtones gegenüber den Acridonen, so verursacht der Sauerstoff in den Xanthonen eine abermalige beträchtliche Aufhellung, so daß die Thioxanthone, selbst solche mit $\alpha$-ständigem Sauerstoff, *nur gelb gefärbt* sind. Dazu kommt eine sehr starke *Verminderung der Affinität* zur Faser: das Monophthaloyl-xanthon färbt nur äußerst schwach und selbst das Diphthaloylderivat gibt nur leere gelbe Töne auf Baumwolle. In der „Acridongruppe" kommt also Sauerstoff als Vertreter des Stickstoffes für Farbstoffe nicht in Frage; immerhin können auch cyclische Äther brauchbare Küpenfarbstoffe sein, wie das Beispiel des Erwecogelbs (S. 698) lehrt, das freilich die günstige *trans-bisang*. Indanthrenstruktur besitzt.

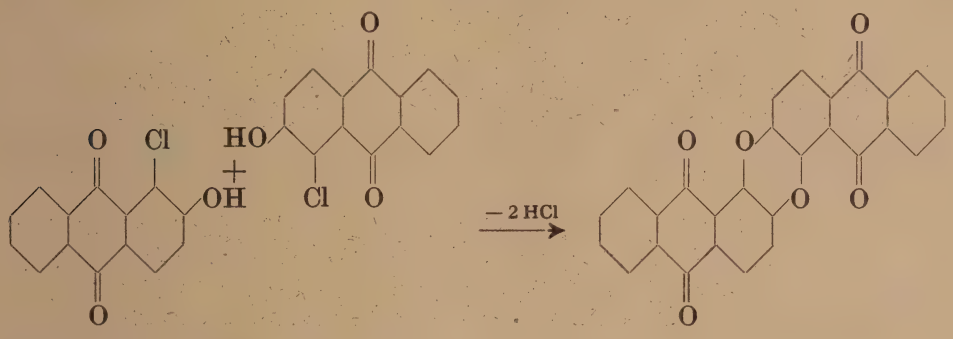
Tabelle 65.

**Anthrachinon-xanthone.**

| | Schmelzpunkt | Farbe der Küpe | Farbe der Lösung in Schwefelsäure | Autor |
|---|---|---|---|---|
| 1(0),2-Chromono-anthrachinon (Anthrachinon-2,1-xanthon) | > 300° | violettblau | rötlichgelb | Bad., D.R.P. 251696 |
| 2,3-Chromono-anthrachinon (Anthrachinon-2,3-xanthon) | 357° (korr.) | — | weingelb | Ullmann u. Dasgupta, B. 47, 566 |
| 1.2,7,8-Diphthaloyl-xanthon | 425° | kornblumenblau | braungelb | Ullmann u. Ürményi, B. 45, 2269 |
| *ms*-Phenyl-1,2,7,8-Diphthaloyl-xanthen | 378° | braunrot | — | Ullmann u. Ürményi, B. 45, 2269 |

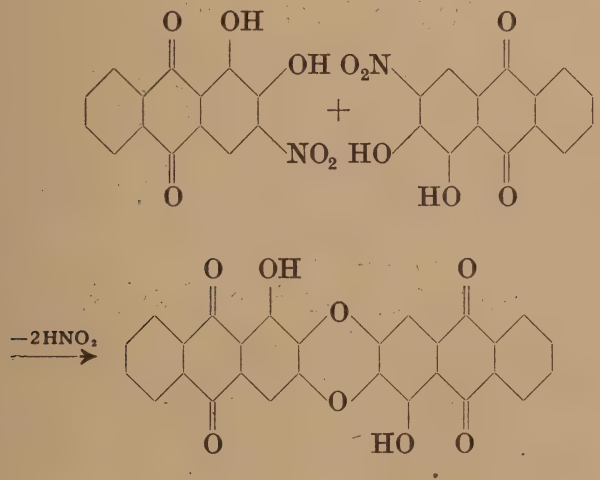
## Dioxane (Diphenylendioxyde).

Nur wenige Vertreter dieser *cyclischen Äther* sind bekannt geworden. *1,2,2',1'-Dianthrachinonylen-dioxyde* entstehen aus 1-Halogen-2-oxy-anthrachinonen beim Erhitzen mit Soda oder Natriumacetat auf etwa 280°, wobei zwei Moleküle zusammentreten[1]):




Man behandelt die Produkte zweckmäßig nachträglich mit Hypochlorit. Geht man von 1,3-Dibrom-2-oxy-anthrachinon aus, so werden natürlich bromhaltige Körper erhalten, deren Halogen sich gegen Aminreste in üblicher Weise austauschen läßt.

*2,3,2',3'-Dianthrachinonylen-dioxyde* entstehen in analoger Weise aus o-Nitro-oxy-anthrachinonen, z. B. aus 3-Nitro-alizarin[2]):



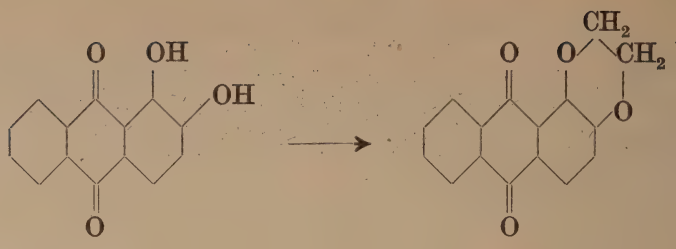

Hierher würde auch der cyclische Äthylenäther des Alizarins gehören, der aus Dialkalisalzen des Alizarins und Äthylenbromid entstehen soll[3]):

---

[1]) Wed., D.R.P. 257832 (1912); 265647 (1912); 269215 (1912); 263621 (1911); Frdl. 11, 660—663.

[2]) Höchst, D.R.P. 293660 (1914); Frdl. 13, 441.

[3]) Höchst, D.R.P. 280975 (1913); Frdl. 12, 433.



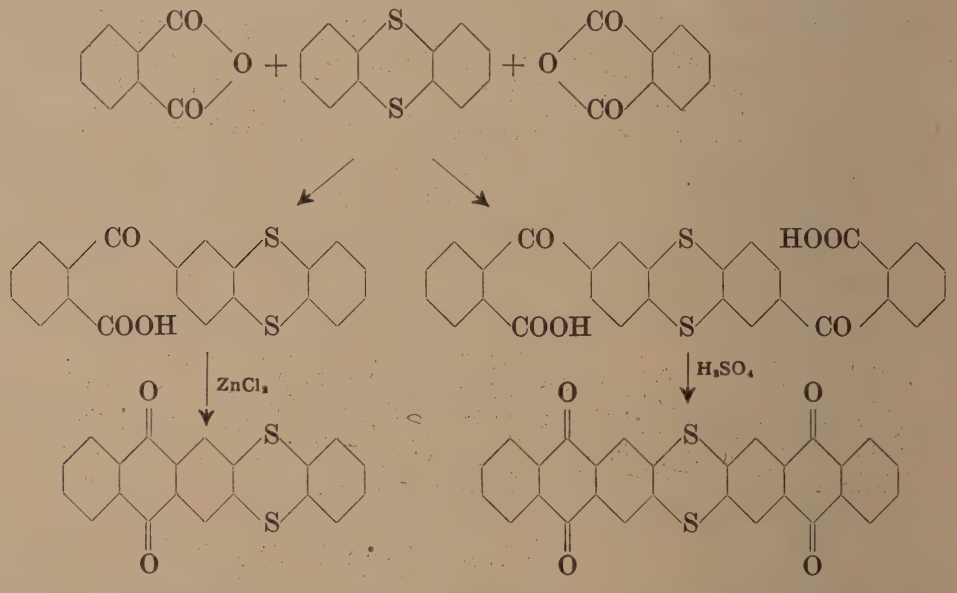
Die 1,2,2′,1′-Dianthrachinonylen-dioxyde sind *Küpenfarbstoffe.*

**Erwecogelb** (Wed.), die oben an erster Stelle aufgeführte Verbindung, färbt Baumwolle aus braunroter Küpe in gelben Tönen von größter Echtheit.

### Thianthrene.

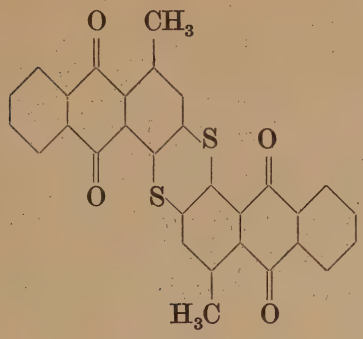
Sie sind sowohl durch *Phthalsäuresynthese* als durch *Thianthrenringsynthese* (aus *o*-Dimercaptanen) zugänglich.

Thianthren und Pthalanhydrid reagieren unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid schon bei der Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffes; sie liefern je nach der Reaktionstemperatur vorzugsweise eine Mono- oder eine Diphthaloylsäure[1]). Die erstere läßt sich mit Zinkchlorid, die zweite mit Schwefelsäure zu den Anthrachinonen kondensieren, für deren *lineare* Struktur wie in allen ähnlichen Fällen (vgl. S. 228ff.) wiederum die Wahrscheinlichkeit spricht:

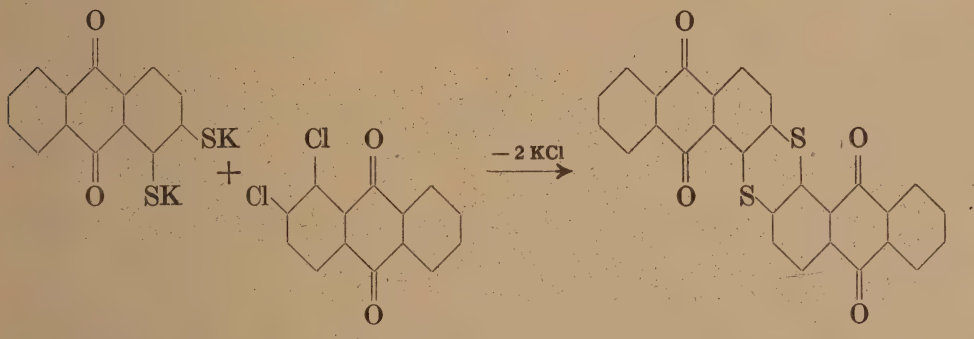


Die Bildung eines *angularen* Diphthaloyl-thianthrens kann durch Verbacken von 2,6-Dimethyl-thianthren und Phthalanhydrid mit Aluminiumchlorid bei 100° erzwungen werden[2]):

[1]) Scholl und Seer, B. 44, 1233 (1911).
[2]) Scholl und Seer, B. 44, 1233 (1911).

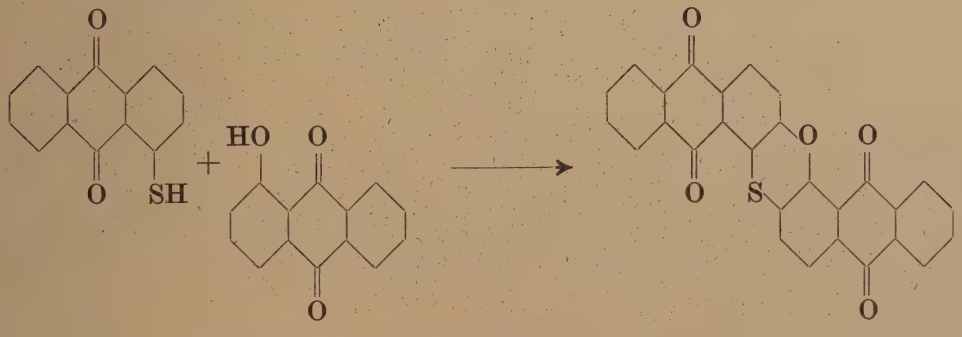


Die Kondensation von 1,2-Dichlor-anthrachinon mit Anthrachinon-1,2-dimercaptiden führt höchstwahrscheinlich zum *trans-bisang.* Diphthaloyl-thianthren, indem je ein $\alpha$- mit einem $\beta$-Substituenten reagiert[1]):




Alle Anthrachinon-thianthrene einschließlich des Monophthaloyl-thianthrens sind *rot* gefärbt, aber nur die angularen Verbindungen färben aus der Küpe. Die *Färbungen*, die das *trans-bisang.* Derivat liefert, sind ziegelrot.

Um Körper, die zwischen den Thianthrenen und Diphenylendioxyden stehen, scheint es sich zum Teil bei den Produkten zu handeln, die aus Anthrachinon-mercaptanen und Oxy-anthrachinonen durch Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen[2]):



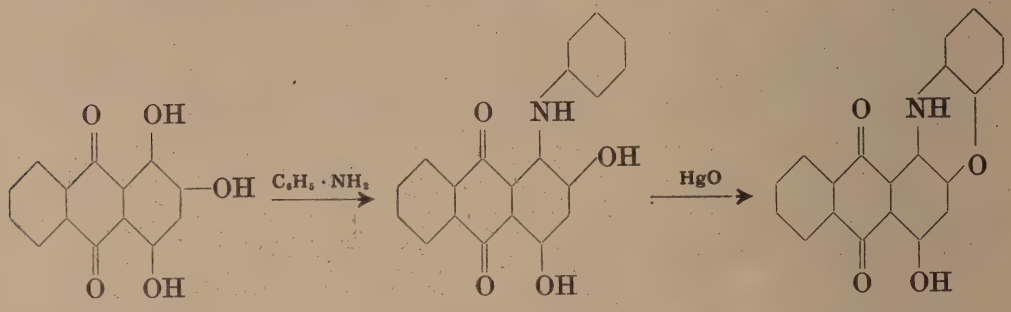
Es sind gelbrote bis rote *Küpenfarbstoffe.*

[1]) Bad., D.R.P. 248171 (1911); Frdl. **11**, 658.
[2]) Bayer, D.R.P. 235094 (1910); Frdl. **10**, 744.

## Oxazine.

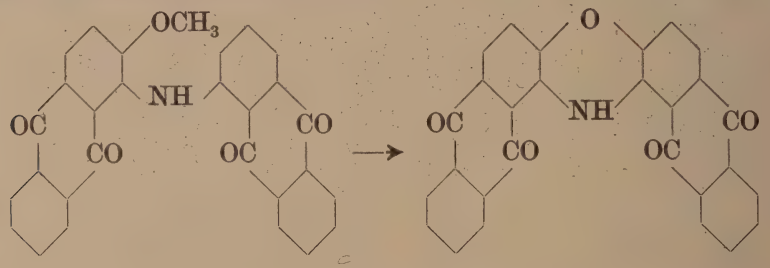
Als eine *allgemeine Bildungsweise* der Oxazine kann die *Oxydation von o-Oxy-arylido-anthrachinonen* hingestellt werden, denn die meisten andern Bildungsweisen lassen sich als Varianten dieser einen auffassen.

Als brauchbare *Oxydationsmittel* werden so ziemlich alle angegeben: Nitrokörper, Oleum, Chromsäure, Bleidioxyd, Braunstein, Luftsauerstoff usw.[1]). Meist läßt sich die Einführung der Arylaminogruppe mit dem Ringschluß dadurch in einer Operation vereinigen, daß man ein Oxydationsmittel zusetzt, wie z. B. im Falle der Kondensation des Purpurins mit Arylaminen durch Erhitzen mit Borsäure und Quecksilberoxyd[2]):




Aus dem Chinonimid des Purpurinamids und Salicylsäure oder Anthranilsäure werden mittels Braunsteins chinonartige Zwischenprodukte erhalten, die durch Reduktion sehr leicht in Oxazine übergehen[3]).

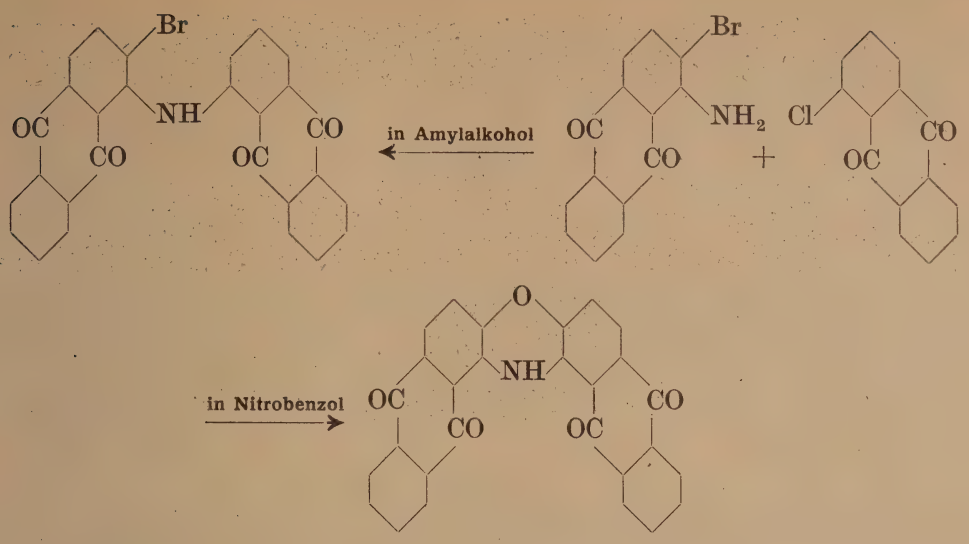
Geht man von Dianthrimiden aus, so werden natürlich Diphthaloyloxazine erhalten. 2-Methoxy-1,1′-dianthrimid gibt z. B. beim Erhitzen mit Borsäure und Schwefelsäure auf 180° unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, also unter der oxydierenden Wirkung der Schwefelsäure das Oxazin[4]):



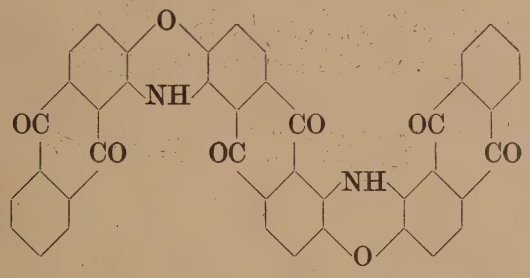

Folgendes Beispiel erläutert gut die *Wirkung des Oxydationsmittels* (hier Nitrobenzol): Erhitzt man 1-Amino-2-brom-anthrachinon mit 1-Chlor-anthrachinon, säurebindenden Mitteln und etwas Kupfer in Nitrobenzol, so schreitet die Reaktion über das Dianthrimid zum Oxazin fort, während bei Verwendung von Amylalkohol als Lösungsmittel normalerweise 2-Brom-1,1′-dianthrimid entsteht[5]):

---

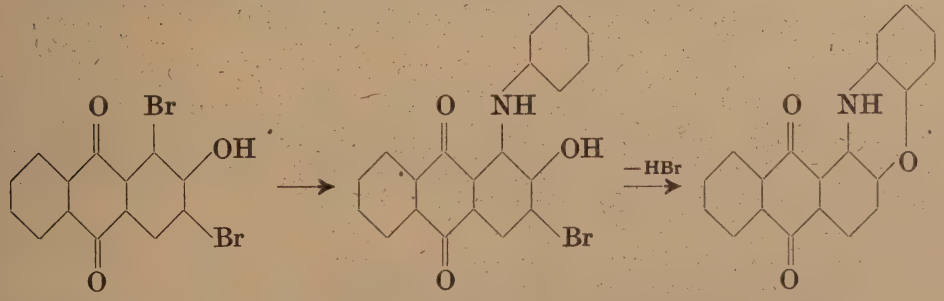
[1]) Bayer, D.R.P. 141575 (1902); Frdl. 7, 234.
[2]) Bayer, D.R.P. 153770 (1902); Frdl. 7, 238.
[3]) I. G., D.R.P. 427969 (1924).
[4]) Höchst, D.R.P. 273444 (1913); Frdl. 12, 470.
[5]) Höchst, D.R.P. 266945 (1912); Frdl. 11, 655.




1,5-Diamino-2,6-dibrom-anthrachinon gibt auf diese Weise mit 1-Chlor-anthrachinon in Nitrobenzol kondensiert ein *Anthrachinon-bisoxazin* (einem Trianthrimid entsprechend):

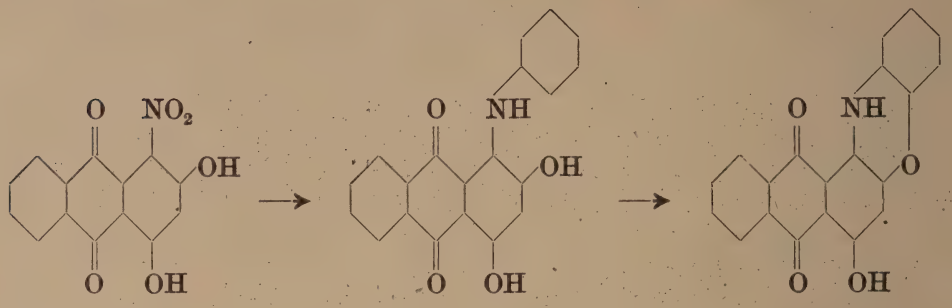



Das Oxydationsmittel braucht nicht in allen Fällen von außen zugeführt zu werden, sondern im Anthrachinonmolekül befindliche Substituenten können die Rolle des Oxydationsmittels übernehmen. Hierfür kommen vor allem Halogene und die Nitrogruppe in Betracht. So sollen 1-Arylamino-2-oxy-3-halogen-anthrachinone beim Erhitzen für sich oder mit Natriumacetat (auch 1,3-Dibrom-anthrachinon, Anilin und Natriumacetat) unter Halogenwasserstoff-Abspaltung halogenfreie Oxazine geben[1]):



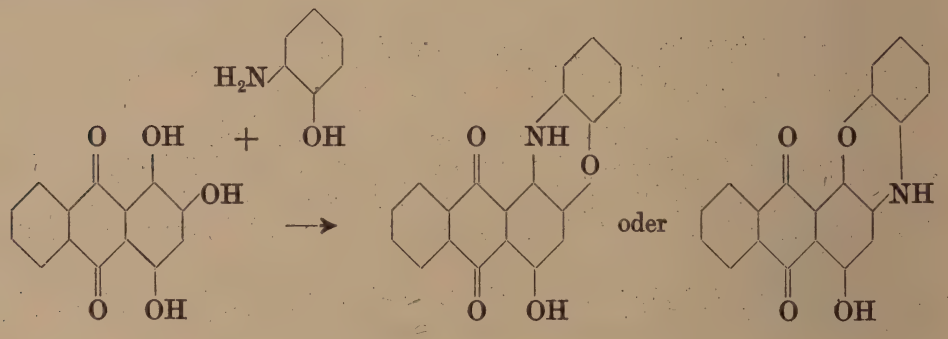

[1]) Bayer, D.R.P. 153517 (1903); Frdl. 7, 239.

Diesem direkten Prozeß (unter Verwendung von 1,3-Dibrom-2-oxy-anthrachinon) entspricht ungefähr das Verfahren, aus 1-Nitro-2-oxy-anthrachinonen ohne zugesetztes Oxydationsmittel Oxazine darzustellen[1]):




Hier wirkt die abgespaltene salpetrige Säure als Oxydationsmittel. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Darstellung des *cis-bisang.* Diphthaloylphenazins aus 1-Nitro-2-oxy-anthrachinon und 1-Chlor-anthrachinon in Nitrobenzol[2]).

Den Verfahren, die Oxazine in oxydativen Prozessen zu gewinnen, reiht sich noch eines von beschränkterer Verwendbarkeit an: die *Kondensation von o-Amino-phenolen mit o-Dioxy-anthrachinonen*[3]). Es scheint die Möglichkeit einer solchen Oxydation jedoch an die Anwesenheit bestimmter Substituenten gebunden zu sein, denn Alizarin als einfachstes *o*-Dioxy-anthrachinon vermag mit *o*-Amino-phenol kein Oxazin zu bilden; erst 4-Oxy- oder Amino-alizarin sind dazu befähigt:

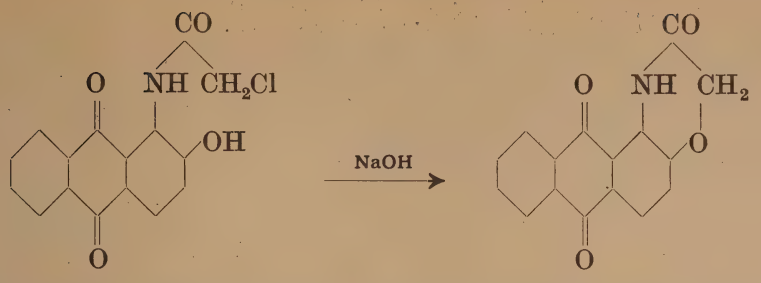



(Erstere Formel ist wahrscheinlicher.)

Gleichfalls durch einfache Kondensation und zwar unter Austritt von Chlorwasserstoff sind einige einfache Oxazine (*Ketomorpholine*) dargestellt worden[4]). Man erhält sie durch Erhitzen von *o*-Oxy-ω-chloracetamino-anthrachinonen mit wäßrigen Alkalien:

---

[1]) Bayer, D.R.P. 141575 (1902); Frdl. 7, 234.
[2]) Höchst, D.R.P. 266946 (1912); Frdl. 11, 656.
[3]) Höchst, D.R.P. 156477 (1903); Frdl. 8, 321.
[4]) Höchst, D.R.P. 290983 (1913); Frdl. 12, 469.

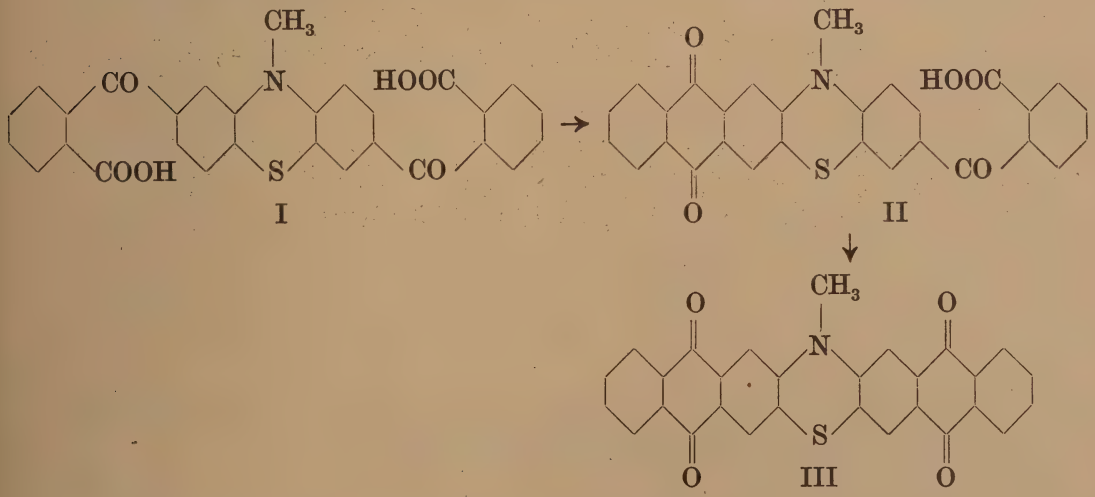



*Eigenschaften.* Besonderheiten sind bei den Oxazinen des Anthrachinons nicht zu beobachten. Die *cis-bisang.* Verbindung vermag aus der Küpe nicht zu färben, gibt aber sulfiert einen blauvioletten *Säurefarbstoff* ab[1]). Auch die Sulfosäuren der Monophthaloyl-phenoxazinderivate färben in klaren violetten, blauen oder grünen Tönen[2]).

### Thiazine.

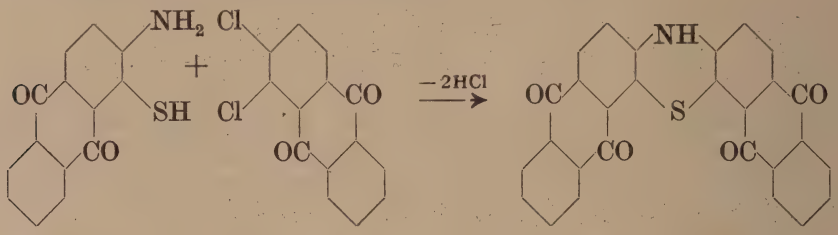
Anthrachinon-thiazine sind — eine nicht allzu häufige Erscheinung in der Gruppe der Anthrachinon-Heterocyclen — auch durch *Phthalsäuresynthese* dargestellt worden. Bei einer zweiten Gruppe von Darstellungsweisen wird der *Thiazinring aufgebaut,* indem bald der Stickstoff, bald der Schwefel den Ringschluß vermittelh.

Im Gegensatz zu Thianthrenen (s. diese) nehmen Thiodiphenylamin und N-Methyl-thiodiphenylamin schon bei der Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffs gleich zwei Phthaloylreste auf, Thiodiphenylamin sogar noch einen dritten in die Iminogruppe, der sich aber durch Alkalien wieder herauswerfen läßt[3]). Den durch Erhitzen mit Schwefelsäure aus den Diphthaloylsäuren (I) erhältlichen Diphthaloyl-thiazinen (III) darf wohl *lineare* Struktur zugeschrieben werden. Es ist übrigens beim N-Methylderivat auch leicht möglich, durch passende Wahl der Erhitzungsdauer nur *einseitigen Ringschluß* herbeizuführen (Verbindung II):

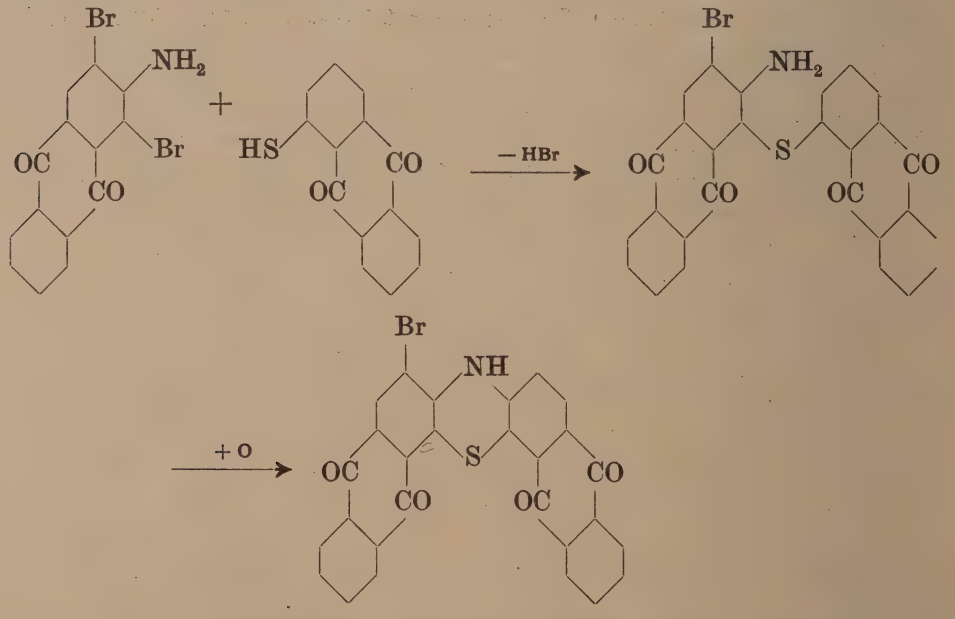



[1]) Höchst, D.R.P. 266945 (1912); Frdl. 11, 655.
[2]) Bayer, D.R.P. 141982 (1902); Frdl. 7, 237. — Höchst, D.R.P. 156477 (1903); Frdl. 8, 321. [3]) Scholl und Seer, B. 44, 1241 (1911).

Der Hauptausgangsstoff für *Thiazinringsynthesen* sind *o-Amino-anthrachinon-mercaptane*, wenn sie auch bisweilen die Kondensation schon im Augenblicke ihres Entstehens erleiden. Der einfachste Fall ist die Kondensation von 2-Amino-anthrachinon-1-mercaptan mit 1,2-Dichlor-anthrachinon in Nitrobenzol oder Naphthalin[1]):



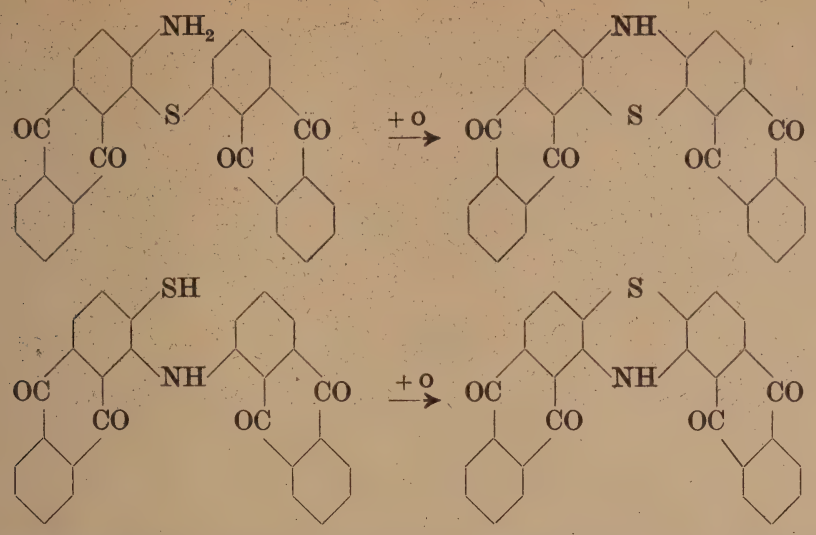

Gleichzeitige *Oxydation* erfordert die Kondensation, wenn statt des 1,2-Dihalogen-anthrachinons nur 1-Monohalogen-anthrachinon genommen wird[2]). Befindet sich aber in *o*-Stellung zum Halogen ein anderer Rest wie eine Methoxy-, Carboxyl-, Aldehyd- oder Aminogruppe, so wird dieser bei der Reaktion einfach abgespalten. Die Oxydation verläuft ohne Schwierigkeiten; so bekam Ullmann[3]) z. B. aus 1,3-Dibrom-2-amino-anthrachinon mit Anthrachinon-1-mercaptan (oder besser Anthrachinon-1-rhodanid oder Dianthrachinonyl-1,1′-disulfid) durch Erhitzen mit Nitrobenzol und Kaliumcarbonat nicht etwa den Thioäther, sondern gleich das bromierte Thiazin:



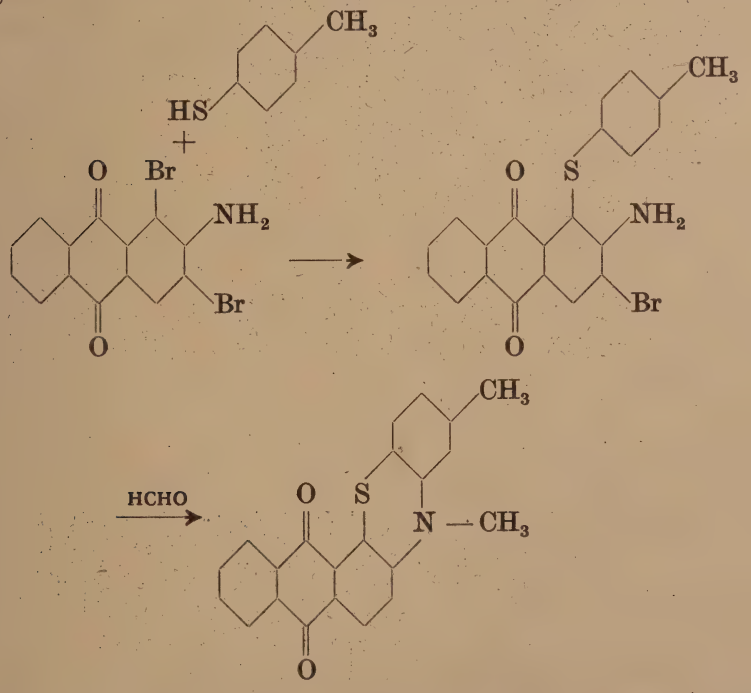

Ebenso wie *o*-Amino-dianthrachinonylsulfide können auch *o*-Mercapto-dianthrachinonylamine die Vorstufen zu den Thiazinen sein[4]):

---

[1]) Bad., D.R.P. 248171 (1911); Frdl. **11**, 658.
[2]) Bad., D.R.P. 266952 (1911); Frdl. **11**, 660.
[3]) Irma Ullmann und Fritz Ullmann, B. **45**, 832 (1912). — Ullmann und Eiser, B. **49**, 2164 (1916). [4]) Bayer, D.R.P. 248169 (1911); Frdl. **10**, 746.



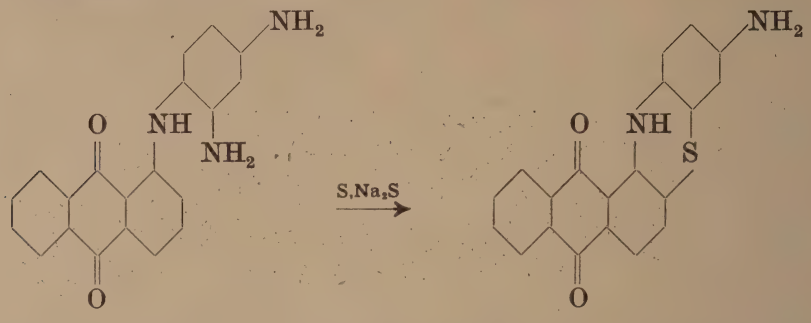
Auf eigenartige Weise, nämlich mit Formaldehyd und Schwefelsäure, hat Ullmann[1]) bei dem aus 1,3-Dibrom-2-amino-anthrachinon und *p*-Thiokresol entstehenden Thioäther den *Ringschluß* vollzogen; der Formaldehyd entfaltete hier zu gleicher Zeit seine methylierende und dadurch oxydierende Wirkung:



In fast allen diesen Fällen vermittelt eine Aminogruppe in einem Dianthrachinonyl-sulfid den Ringschluß. Man kann nun aber auch, von einem Arylamino anthrachinon ausgehend, durch Schwefelung einen Thiazinring

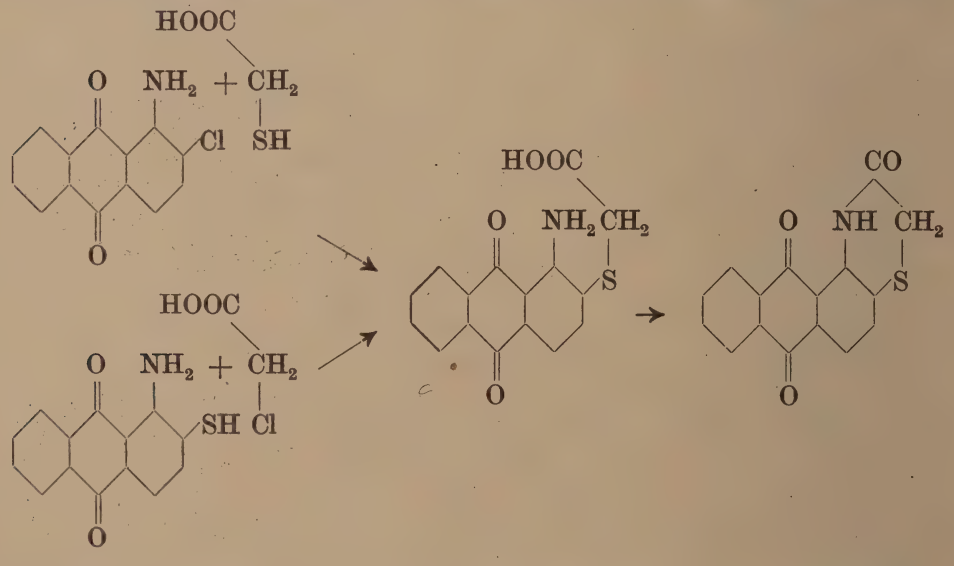
[1]) Ullmann und Eiser, B. 49, 2154 (1916).

erzeugen, wie dies Laubé und Libkind[1]) besonders gut beim 2',4' Diamino-1-anilino-anthrachinon gelungen ist. Sie erhitzten zu dem Zweck mit Schwefel und Natriumsulfid, wobei anscheinend eine der Aminogruppen des Benzolkernes abgespalten wurde:




Beim Schwefeln von Arylamino-anthrachinonen, in denen die beiden *o*-Stellungen zur Iminogruppe frei sind, bei Wasserbadtemperatur mit Schwefelchlorür und Schwefel entstehen vielleicht auch Thiazine. Der Schwefelgehalt der Produkte wechselt aber je nach den Versuchsbedingungen, und die Erscheinungen beim Verküpen deuten darauf, daß es sich nicht um einfache Thiazine, sondern *Thiazin-mercaptane* handelt[2]).

Sehr einfache Anthrachinon-thiazine, nämlich *Keto-dihydro-thiazine* entstehen aus o-Amino-anthrachinon-thioglykolsäuren beim Erhitzen für sich oder mit Kondensationsmitteln wie Phosphorpentachlorid oder Zinkchlorid[3]):




Sie sind mit Sulfurylchlorid in der Methylengruppe des Thiazinringes leicht chlorierbar[4]). Diese Chlorderivate geben bei der Kondensation mit

---

[1]) Laubé und Libkind, B. **43**, 1730 (1910).
[2]) Griesh.-El., D.R.P. 271947 (1913); Frdl. **11**, 656.
[3]) Bayer, D.R.P. 232076 (1909); Frdl. **10**, 647.
[4]) Höchst, D.R.P. 379318 (1921); Frdl. **14**, 1457.

aromatischen *o*-Diaminen, auch *o*-Diamino-anthrachinonen, gelbe bis braune *Küpenfarbstoffe*[1]).

*Eigenschaften.* Wie zu erwarten, besitzen die linearen Diphthaloyl-phenthiazine, welche dunkelrote Küpen liefern, nur sehr geringe Affinität zur Baumwolle, wennschon ihre Sulfosäuren färberische Eigenschaften zeigen. Den Charakter von *Küpenfarbstoffen* besitzen dagegen die *cis-bisang.* Diphthaloyl-phenthiazine. Sie färben aus brauner Küpe in violetten bis blauen Tönen. Die Ketodihydro-thiazine liefern gelbe bis braunrote Färbungen.

Tabelle 66.

**Verschiedene mit Sechsringen kondensierte Anthrachinone[2]).**

| | Schmelzpunkt | Farbe | Farbe der Lösung in $H_2SO_4$ | Autor |
|---|---|---|---|---|
| 1(N),2-Pyridino-anthrachinon | 169° | hellgelb | schwach gelb | Höchst, D.R.P. 189234 |
| 1,2(N)-Pyridino-anthrachinon | 185° | gelb | — | Graebe, A. 201, 349 |
| 2,3-Pyridino-anthrachinon | 322° | — | — | Bad., D.R.P. 171939 |
| *Chin*-6-Phenyl-1(N),2-chinolino-anthrachinon | 273—274° | gelbbraun | — | Mayer und Freund, B. 55, 2055 |
| 1(N),2,5(N),6-Dipyridino-anthrachinon | 342° | fast farblos | schwach gelb | Höchst, D.R.P. 189234 |
| *lin.* Phthaloyl-thianthren | 253° | dunkelrot | weinrot | Scholl u. Seer, B. 44, 1233 |
| *lin.* Diphthaloyl-thianthren | > 325° | braunrot | grün | Scholl u. Seer, B. 44, 1233 |
| *trans-bisang.* 2,6-Dimethyl-diphthaloyl-thianthren | 380—385° | rotbraun | grün | Scholl u. Seer, B. 44, 1233 |
| *lin.* Diphthaloyl-phenthiazin | ca. 380° | blau | grün | Scholl u. Seer, B. 44, 1233 |
| *lin.* Diphthaloyl-N-methyl-phenthiazin | ca. 370° | violett | grün | Scholl u. Seer, B. 44. 1233 |

## Azine und Hydroazine (Indanthrene).

Diese Gruppe ist von größter Bedeutung, weil zu ihr Indanthren, ein hochwichtiger Farbstoff gehört. Mehr als bei anderen Anthrachinon-Heterocyclen ist bei den Anthrachinonazinen und -hydroazinen der Unterschied zwischen solchen Systemen, die nur einen Anthrachinonkern enthalten und solchen mit zwei Anthrachinonkernen merkbar und eine getrennte Behandlung angezeigt. Azine und Hydroazine sind jedoch überall eng verbunden und müssen zusammen behandelt werden. Die bei weitem größere Bedeutung besitzen die Hydroazine.

[1]) I. G., D.R.P. 430901 (1924).

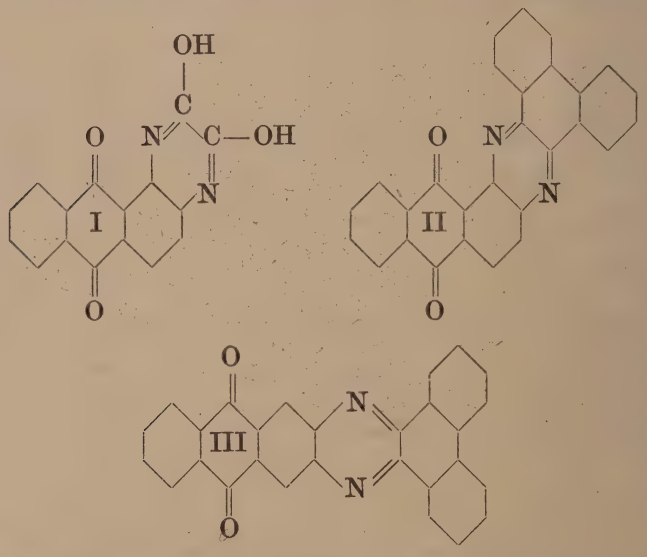
[2]) Außer Vertretern der Acridongruppe (Acridone, Thioxanthone, Xanthone) und der Indanthrengruppe. Vgl. die Tabellen 63, 64, 65, 67, auch S. 666ff.

## Darstellung.

### *Azine mit einem Anthrachinonkern.*

Zu solchen Azinen kann man von *o*-Diamino-anthrachinonen aus gelangen, indem man sie mit *o*-Diketonen kondensiert, oder von Arylamino-anthrachinonen aus, besonders solchen mit gewissen *o*-ständigen Substituenten, durch Oxydation, Reduktion, Behandeln mit Aldehyden, Kondensationsationsmitteln usw.

Die an erster Stelle genannte Kondensation[1]) verläuft meist außerordentlich glatt und rasch, so z. B. mit Phenanthrenchinon. Die einfachsten Verbindungen der Gruppe, die *Pyrazino-anthrachinone* selbst, die mit Glyoxal zu erhalten wären, sind noch nicht dargestellt. Ihre *Pz*-Dioxy-Derivate, z. B. *Pz*-Dioxy-1,2-pyrazino-anthrachinon (I) sind jedoch aus den Diamino-anthrachinonen und Oxalsäure bei ca. 170° erhalten worden; mit Oxalsäure-diäthyl ester und 1,2-Diamino-anthrachinon nach Terres[2]) die *Pz*-Diäthoxy-Verbindung, nach Ertl[3]) jedoch gleichfalls das *Pz*-Dioxy-Derivat. Benzil liefert das *Pz*-Diphenyl-Derivat, Phenanthrenchinon das 9′,10′-Phenanthro-1,2-anthrachinon-azin (II) und das 9′,10′-Phenanthro-2,3-anthrachinon-azin (III), 1,2-Naphthochinon entsprechend die Naphtho-anthrachinon-azine.

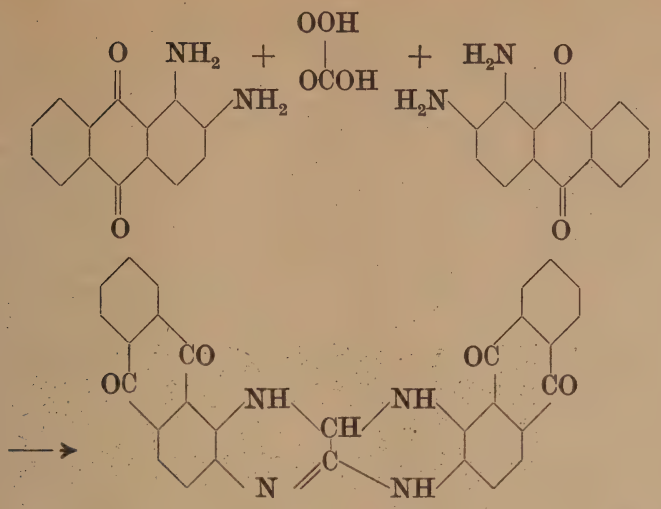



1,2,3-Triamino-anthrachinon könnte in zweierlei Richtung reagieren: als 1,2- und als 2,3-Diamin. Da aber die entstehenden Azine nur braune Küpen liefern, kann mit ziemlicher Sicherheit darauf geschlossen werden, daß 2,3-Azine entstehen (vgl. S. 727). Von der Glyoxalsäure wird angenommen, daß 1 Mol der Säure mit 2 Molen 1,2-Diamino-anthrachion zu reagieren vermag unter Bildung etwa des folgenden Produktes[4]):

---

[1]) Bayer, D.R.P. 170562 (1904); Frdl. 8, 348. — Scholl und Kačer, B. 37, 4531 (1904). — Scholl, Eberle und Tritsch, M. 32, 1043 (1911). — Griesh.-El., D.R.P. 264043 (1912); Frdl. 11, 647. — Terres, B. 46, 1634 (1913). — Ertl, M. 35, 1427 (1914). — Ciba, D.R.P. 374836 (19121); 388815 (1922); 388814 (1922); Frdl. 14, 881—884. [2]) Terres, B. 46, 1634 (1913). [3]) Ertl, M. 35, 1427 (1914).

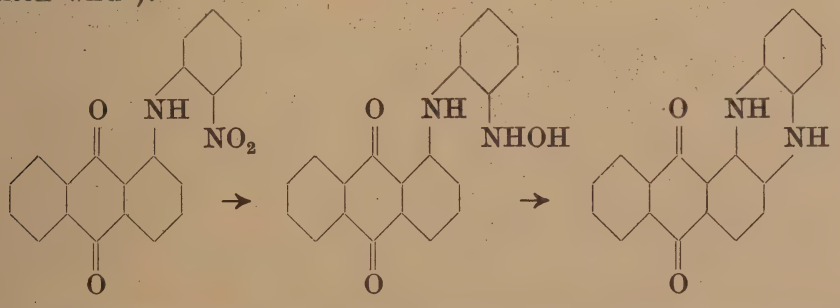
[4]) Griesh.-El., D.R.P. 264043 (1912); Frdl. 11, 647.



dessen Existenz jedoch recht zweifelhaft ist. Isatin als Diketon im nicht eigentlichen Sinne gibt dementsprechend auch keine Azine mit *o*-Diaminoanthrachinonen, jedenfalls zeigen die entstehenden Kondensate andere Eigenschaften als Anthrachinon-azine[1]).

Von den oben genannten Azinen verdient Verbindung I als bisher einziges isoliertes Abbauprodukt des Indanthrens hervorgehoben zu werden (vgl. S. 722).

Als zweite Methode zur Darstellung von Phthaloyl-phenazinen war die *innere Kondensation gewisser Derivate von Aryl-amino-anthrachinonen* genannt worden. Den Ringschluß kann man auf verschiedene Weise bewirken, so geben z. B. *o*-Nitroanilino-anthrachinone bei der Reduktion mit Hydrosulfit zwar in regulärer Weise die Amine, mit Natriumsulfid jedoch quantitativ die Phenazine[2]). Der glatte Verlauf dieser Synthese kann kaum anders erklärt werden, als daß aus dem zunächst entstehenden Hydroxylamin sofort Wasser abgespalten wird[3]):

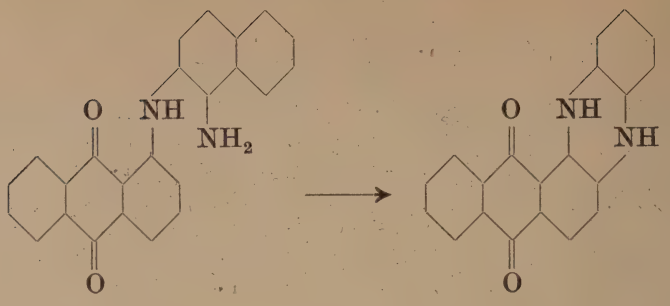


Ist statt der Nitrogruppe eine Aminogruppe vorhanden, so kann man umgekehrt durch Oxydation (mit Bleidioxyd, Braunstein usw.) den Ring schließen[4]), z. B.:

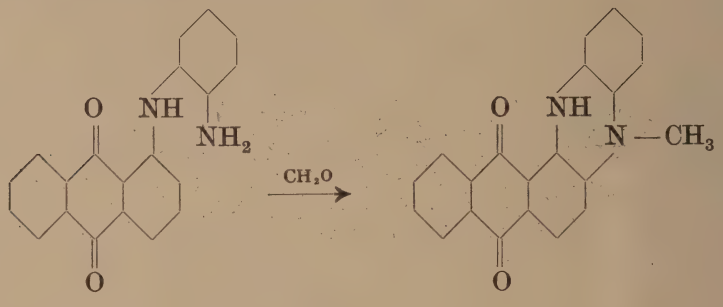
[1]) Bayer, D.R.P. 251956 (1911); Frdl. 11, 643. — Scholl, Eberle und Tritsch, M. 32, 1043 (1911). [2]) Ullmann und Fodor, A. 380, 324 (1911).

[3]) Barnett, Anthracene and Anthraquinone, S. 341.

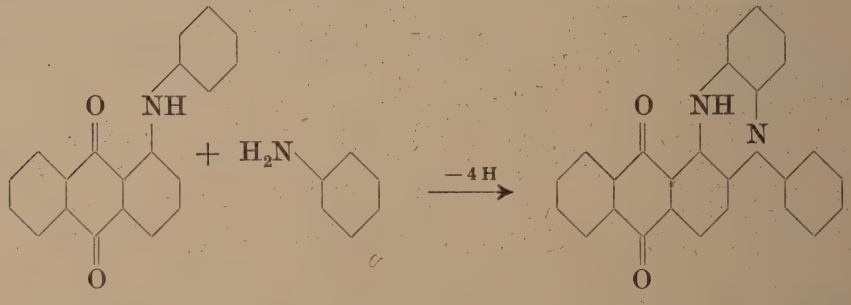
[4]) Höchst, D.R.P. 232526 (1910); Frdl. 10, 702. — Ullmann und Medenwald, B. 46, 1809 (1913).



Als Oxydationsmittel können auch Aldehyde und Ketone fungieren, die dann, indem sie gleichzeitig am Stickstoff alkylierend wirken, beim Ringschluß mit in das Molekül eingehen[1]):



Nahe verwandt mit diesen Ringschlüssen durch Oxydation sind die Azinsynthesen aus Arylamino-anthrachinonen und Arylaminen beim Erhitzen mit alkalischen Kondensationsmiteln in Gegenwart von Oxydationsmitteln[2]):



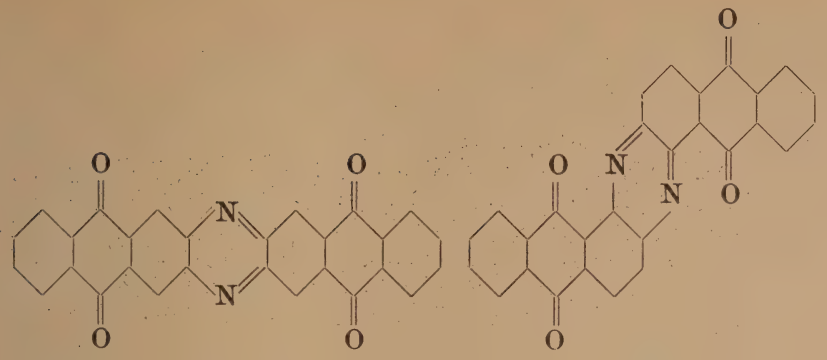
und aus *o*-Benzolazo-anthrachinonyl-aminen[3]).

*Azine mit zwei Anthrachinonkernen.*

Von den drei möglichen Gruppen dieser Azine sind die linearen (I) noch ganz unbekannt, und von den angularen beanspruchen nur die trans-bisangularen (II), von denen sich die Indanthrene ableiten, größeres Interesse.

---

[1]) Bayer, D.R.P. 184391 (1905); Frdl. **9**, 784; 252529 (1911); Frdl. **11**, 654.
[2]) Bad., D.R.P. 329246 (1914); 332648 (1914); 329247 (1914); 332013 (1914); Frdl. **13**, 419—422. [3]) Höchst, D.R.P. 230005 (1910); Frdl. **10**, 702.



I II

Am *Indanthren* selbst, dem *N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinon-azin* (*transbisang.* N-Dihydro-anthrachinon-azin) wollen wir die Darstellungs- und Bildungsweisen dieser Azine besprechen. Indanthren wurde zuerst von René Bohn bei der *Kalischmelze von 2-Amino-anthrachinon* erhalten, und noch heute ist diese Darstellungsmethode die wichtigste. Bei der Bedeutung jedoch, die dieser außerordentlich wertvolle Farbstoff erlangt hat, ist nicht nur die Methode der Kalischmelze auf das eingehendste untersucht und ausgearbeitet worden, sondern man hat auch eine ganze Reihe weiterer Bildungsweisen aufgefunden, von denen die prinzipiell verschiedenen im folgenden formelmäßig zusammengestellt sind (siehe umstehendes Schema).

**Zu 1.** Die *Kalischmelze des 2-Amino-anthrachinons*[1]) ist, wie erwähnt, die wichtigste Darstellungsmethode für Indanthren. Im allgemeinen ist Indanthren nicht das einzige Produkt, das bei dieser Schmelze entsteht: gleichzeitig mit ihm bildet sich zunächst einmal besonders bei niedriger Temperatur (150—200°) *Alizarin*, dessen Bildung auf diesem Wege schon Liebermann[2]) beobachtet hat. Es wird bei hoher Schmelztemperatur weiter verändert, aber die entstehenden Produkte bleiben immer alkalilöslich, sind also leicht vom Indanthren abzutrennen. Die Ausbeute an Alizarin kann bis gegen 15 % betragen.

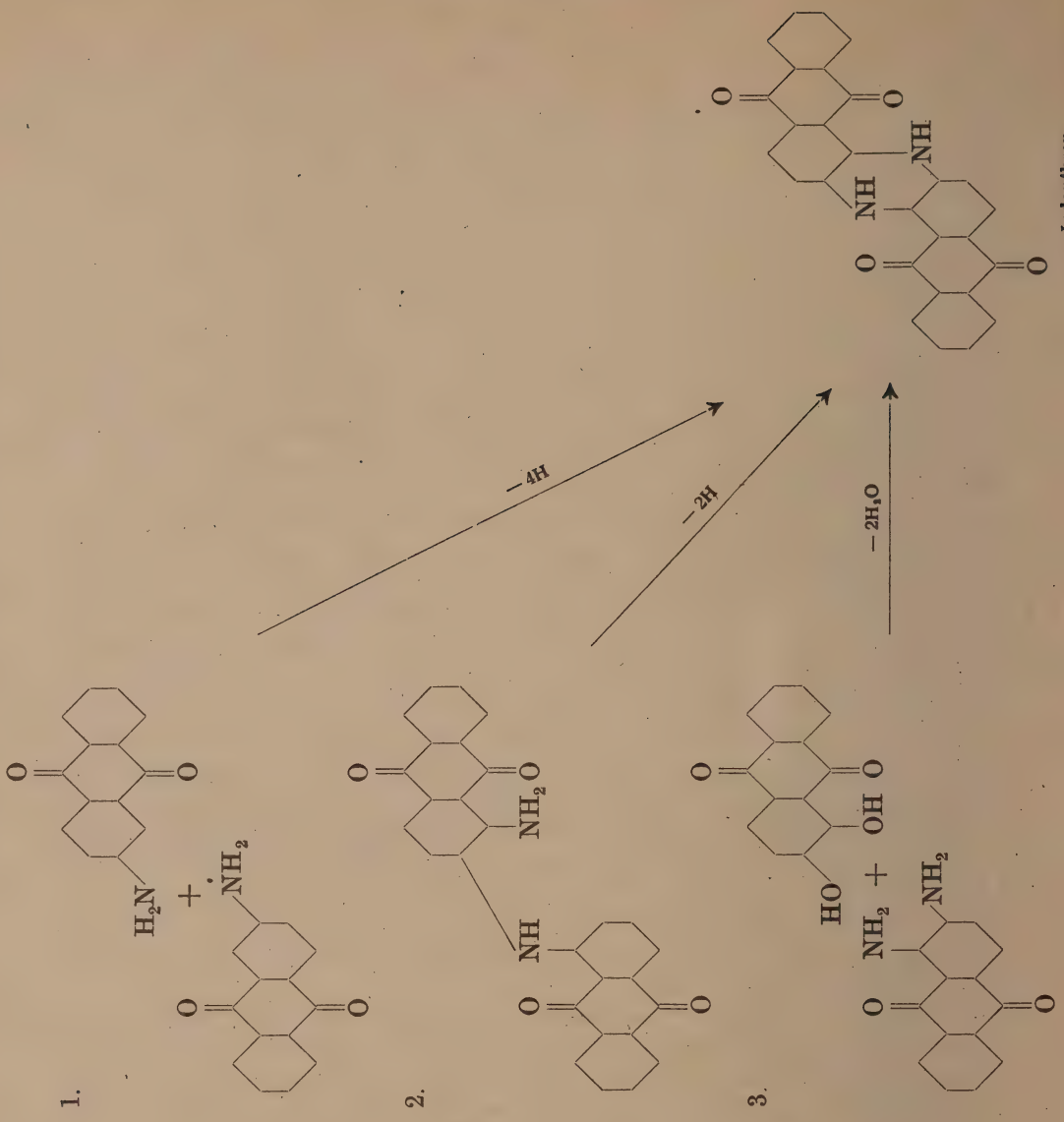
Außer dem Alizarin gehen aus der Schmelze im allgemeinen noch drei Körper hervor: Indanthren A, Indanthren B und *Flavanthren*, die jedoch unter Einhaltung gewisser Bedingungen einzeln so sehr überwiegen können, daß die Schmelze zum Schluß fast nur einen von den dreien enthält. Flavanthren in reichlicher Menge entsteht nämlich nur bei sehr hohen Temperaturen[3]) (330—350°), während bei mittleren Temperaturen (200—300°) ein Gemisch von rund $^2/_3$ Indanthren A und $^1/_3$ Indanthren B resultiert. Auch diese können so gut wie ausschließlich für sich gewonnen werden: schmilzt man nämlich unter starkem Luftzutritt oder Zusatz von Oxydationsmitteln wie Salpeter, so entsteht hauptsächlich A, bei tiefen Temperaturen und in Anwesenheit von Reduktionsmitteln (z. B. mit alkoholischem Kali bei 140—150°) hauptsächlich B[4]). Im übrigen können A und das färberisch wertlose B durch die

[1]) Bad., D.R.P. 129845 (1901); Frdl. 6, 412; 135408 (1901); Frdl. 6, 416. — Scholl und Berblinger, B. 36, 3427 (1903). — Pope und Scottish Dyes Ltd., D.R.P. 382178 (1920); Frdl. 14, 871. [2]) Liebermann, A. 212, 63 (1882).

[3]) Bad., D.R.P. 133686 (1901); Frdl. 6, 417.

[4]) Bad., D.R.P. 135407 (1901); Frdl. 6, 416.

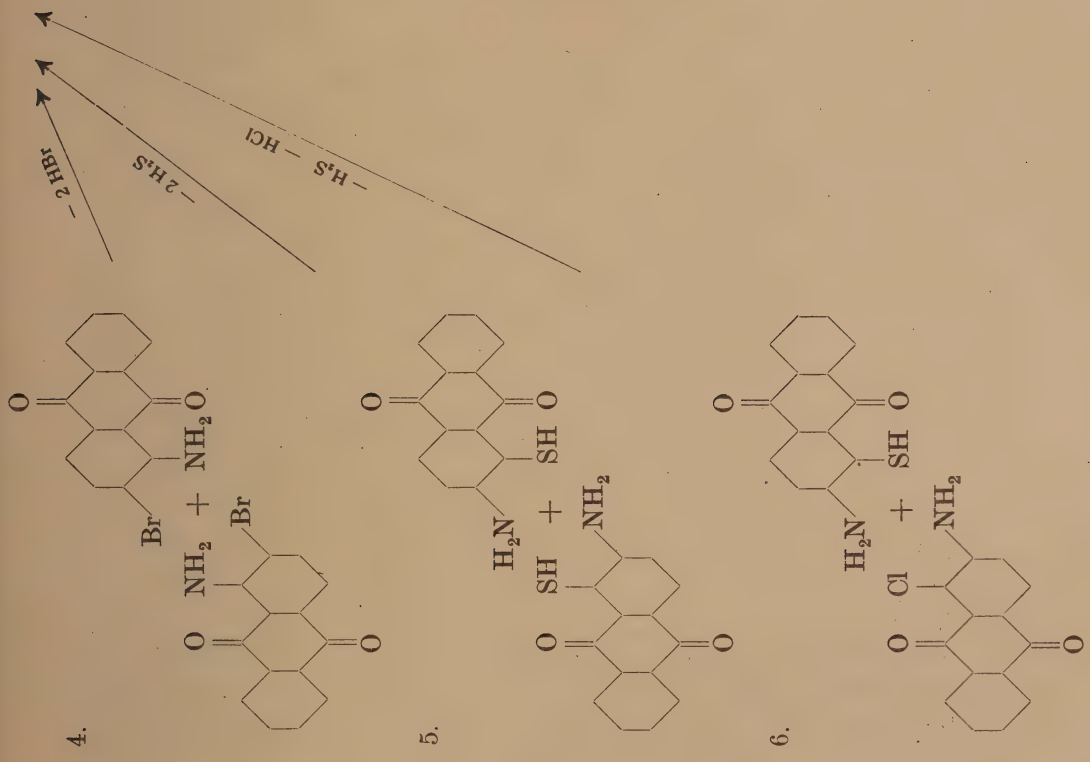
Schema 21: Die Bildungsweisen des Indanthrens.




verschiedene Löslichkeit ihrer Küpensalze gut getrennt werden. Verküpt man nämlich bei 60—70°, so scheidet sich beim Abkühlen das Salz des Reduktionsproduktes von A aus, während B in der Mutterlauge als Leukokörper gelöst bleibt[1]). Die Ausbeute an reinem Indanthren überschreitet in keinem Falle 50%.

In der Schmelze ist Indanthren zunächst in Form des Alkalisalzes einer *Hydroverbindung* enthalten, aus der Indanthren nur beim Auflösen in Wasser unter Luftzutritt gebildet wird. Es liegen also ähnliche, wenn auch etwas kompliziertere Verhältnisse vor wie bei der (in Abwesenheit von Oxydationsmitteln durchgeführten) Alizarinschmelze, wo sich auch die Ringcarbonyle

[1]) Bad., D.R.P. 129848 (1901); Frdl. 6, 414; 135407 (1901); Frdl. 6, 415.

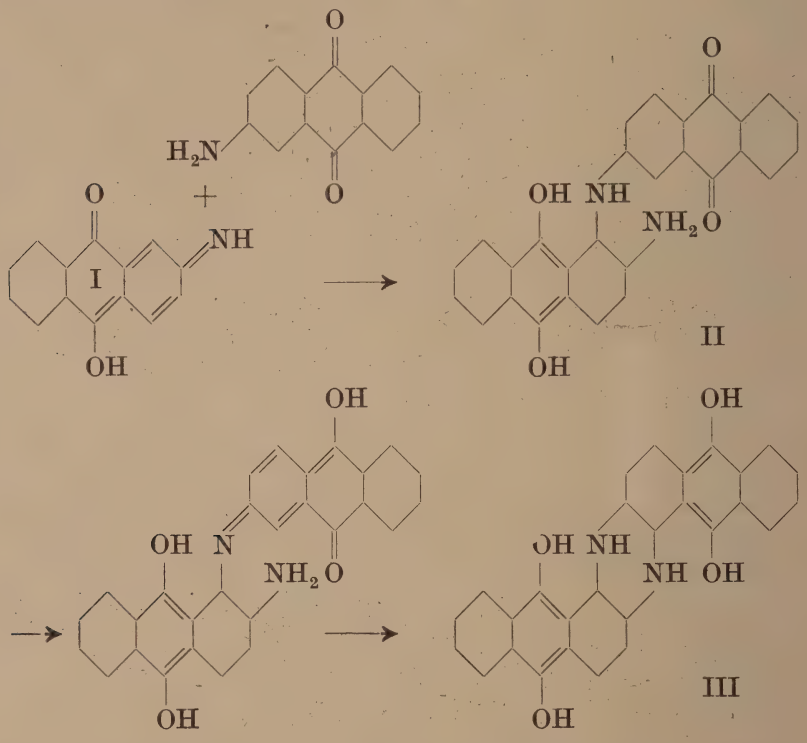



an der Reaktion beteiligen (vgl. S. 321). Dieser Umstand gestattet nun, gewisse Rückschlüsse auf den *Mechanismus der Indanthrenbildung* zu ziehen.

Daß die Indanthrenbildung nicht etwa über primär durch Oxydation entstehendes Hydroxylamino-anthrachinon geht, erweist sich durch die Tatsache, daß 2-Hydroxylamino-anthrachinon bei der Kalischmelze kein Indanthren gibt. Auch bei der Reduktion von 2,2′-Azoxy-anthrachinon entsteht kein Indanthren[1]). Eine andere, naheliegende Vermutung über den Mechanismus der Reaktion, nach der zunächst unter der gleichzeitig oxydierenden und reduzierenden Wirkung des Alkalis 1-Oxy-2-amino-anthrahydrochinon entstehen, und dieses durch Wasserabspaltung Dihydro-anthrahydrochinon-

[1]) Scholl und Eberle, M. **32**, 1035 (1911).

azin geben soll, läßt sich dadurch widerlegen, daß weder 1-Oxy-2-amino-anthrachinon noch 1-Oxy-2-amino-anthrahydrochinon in der Alkalischmelze Indanthren liefern[1]). Als einleuchtendste Annahme bleibt nur übrig, daß im 2-Amino-anthrachinon zunächst eine Wasserstoffverschiebung unter Bildung der chinoiden Form (I) stattfindet, daß diese Form sich dann an 2-Amino-anthrachinon unter Bildung von Dihydro-2-amino-1,1′-dianthrachinonyl-amin (II) addiert, und dieses unter abermaliger Wasserstoffverschiebung in Tetrahydro-indanthren (III) übergeht[2]):




Dessen Kalisalz ist jedoch in der Schmelze nicht enthalten, sondern vielmehr dasjenige des Dihydro-indanthrens, so daß man also mit einer weiteren Wasserstoffverschiebung in dem Sinne zu rechnen hat, daß ein Teil des Tetrahydroderivates in das Dihydroderivat übergeht, ein anderer dafür in höher reduzierte Produkte, etwa Dihydro-anthrahydrochinon-anthranol-azin[3]).

Auf jeden Fall ist zur Bildung des eigentlichen Indanthrens ein Oxydationsprozeß notwendig, und man kann auch tatsächlich durch bloße *Oxydation* aus 2-Amino-anthrachinon Indanthren erhalten, wenn auch diese Bildungsweisen keinerlei praktisches Interesse besitzen. So entstehen Indanthren und Flavanthren in wechselndem Verhältnis aus 2-Amino-anthrachinon bei der Oxydation mit *sauren Oxydationsmitteln*, wie Braunstein, Bleidioxyd, Salpetersäure, Chromsäure usw.[4]). Auch beim Behandeln

[1]) Scholl, Berblinger und Mansfeld, B. 40, 320 (1907).

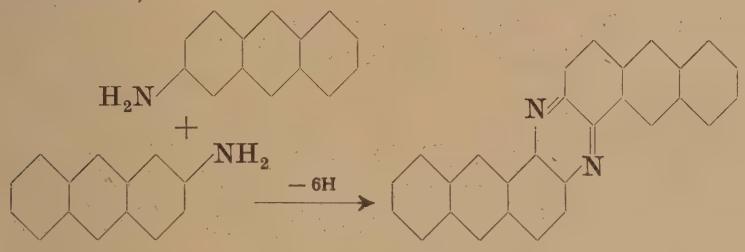
[2]) Scholl und Eberle, M. 32, 1035 (1911). — Vgl. Barnett, Anthracene und Anthraquinone, S. 344. [3]) Vgl. Schwenk, Ch. Z. 52, 45 (1928).

[4]) Bad., D.R.P. 139633 (1901); Frdl. 7, 227; 141355 (1901); Frdl. 7, 227; 238979 (1910); Frdl. 10, 693.

mit *Halogen* bei genügend hoher Temperatur (200°) werden 1- und 2-Amino-anthrachinon zum Teil nicht halogeniert, sondern zu Indanthren oxydiert[1]), während bei tieferer Temperatur Halogenierung stattfindet, mit Chlorkalk auch Oxydation zu Azo-anthrachinonen[2]).

Andere Bildungsweisen von Indanthren aus 1-Amino-anthrachinon sind außer der Halogenierung die Kondensation durch *Säuren*[3]) (z. B. schon mit wäßriger Salzsäure bei 220—250°) oder durch *Metallsalze*[4]), wie Ferrichlorid oder Kupfersulfat bei ca. 250°.

Die Methode der Alkalischmelze ist übrigens nicht auf 2-Amino-anthrachinon beschränkt geblieben, sondern außer auf 2-Amino-anthrachinon-sulfosäuren[5]) auch auf 1-Amino-anthrachinon, Diamino-anthrachinone und 2-Anthramin übertragen worden. 2-Anthramin gibt natürlich nicht Indanthren, sondern *Anthrazin*[6]):




Diamino-anthrachinone liefern bei der Schmelze unter gewöhnlichen Bedingungen nur blaugraue bis rötlichgraue Küpenfarbstoffe[7]); rein blaue bis blaugrüne entstehen jedoch aus 1-Amino-anthrachinon, 1,4-, 1,5- und 1,8-Diamino-anthrachinon, wenn in der Schmelze Alkaliphenolate zugegen sind[8]).

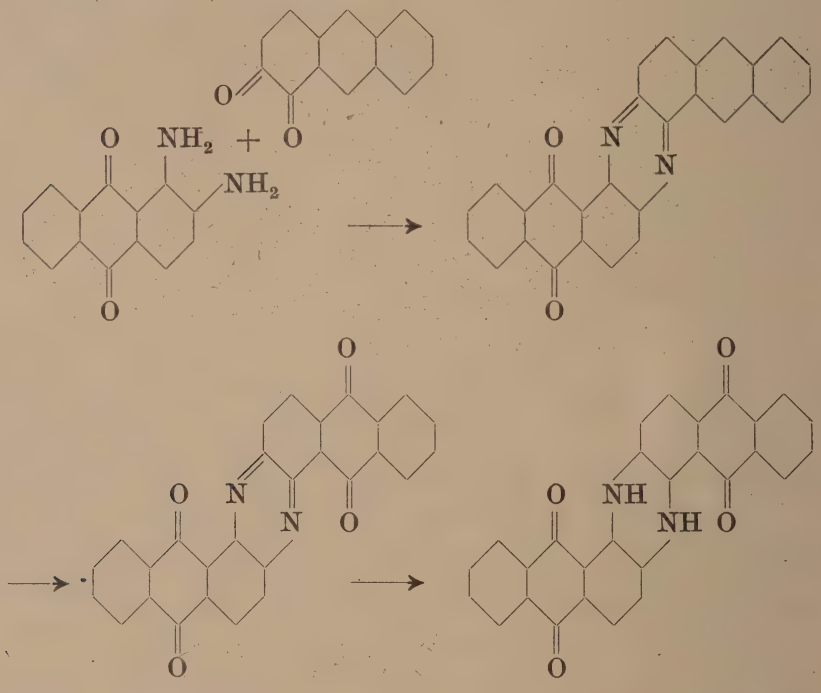
Eine eigenartige, in ihrem Wesen noch nicht aufgeklärte *Modifikation der Alkalischmelze* besteht darin, eine innige Mischung von 2-Amino-anthrachinon, fein gepulvertem Ätzkali und Äthylalkohol der Luft auszusetzen, wobei unter Selbsterwärmung der Masse die Reaktion einsetzt[9]).

**Zu 2.** In den *o-Amino-dianthrachinonylaminen* ist die eine N-Brücke schon geschlagen und nur noch der Ringschluß durch die Aminogruppe zu vermitteln. Verschiedene *Oxydationsmittel*, wie Braunstein und Schwefelsäure oder Schwefelsäure allein[10]), auch Alkalischmelze führen hier zum Ziel. Sehr glatt sind *o-Dinitro-dianthrimide* durch *Reduktion* mit wäßrigem Natriumsulfid, Phenylhydrazin, Stannochlorid usw. in Azine bzw. Hydroazine überzuführen[11]). Man kann hierbei sowohl von $\alpha,\beta$ Dianthrimiden als von $\alpha,\alpha$-Dianthrimiden ausgehen.

---

[1]) Bayer, D.R.P. 161923 (1904); Frdl. 8, 344.
[2]) Höchst, D.R.P. 247352 (1909); Frdl. 10, 692.
[3]) Bad., D.R.P. 186636 (1906); Frdl. 9, 777.
[4]) Bad., D.R.P. 186637 (1906); Frdl. 9, 778. — Vgl. I. G., D.R.P. 443584 (1925).
[5]) Bad., D.R.P. 129846 (1901); Frdl. 6, 413.
[6]) Bayer, D.R.P. 172684 (1905); Frdl. 8, 340.
[7]) Bad., D.R.P. 157685 (1904); Frdl. 8, 353; 160814 (1904); Frdl. 8, 353.
[8]) Bayer, D.R.P. 175626 (1905); Frdl. 8, 345.
[9]) Bad., D.R.P. 287270 (1913); Frdl. 12, 431.
[10]) Bayer, D.R.P. 239211 (1910); Frdl. 10, 697.
[11]) Bayer, D.R.P. 178129 (1905); Frdl. 8, 365; D.R.P. 213501 (1908); Frdl. 9, 781. — Eckert und Steiner, M. 35, 1129 (1914). — Vgl. jedoch Bad., D.R.P. 186465 (1906); Frdl. 9, 779; 200015 (1907); Frdl. 9, 780.

Zu 3. Auch die einfache Synthese von Hydroazinen *aus o-Diamino-anthrachinonen und Alizarin* ist durch Erhitzen mit Borsäure und Phenol verwirklicht worden[1]); aus 1,2-Diamino-anthrachinon und Alizarin scheinen jedoch eher Isomere des Indanthrens zu entstehen. 1-Oxy-2-amino-anthrachinon, das nur Indanthren liefern könnte, hat man noch nicht in ein Hydroazin übergeführt. Statt des Alizarins kann auch 1,2-Anthrachinon mit *o*-Diamino-anthrachinonen kondensiert werden, wobei zunächst das *Anthrachinon-anthrazin* entsteht, welches durch Oxydation das leicht in Indanthren überzuführende Anthrachinon-azin gibt[2]):



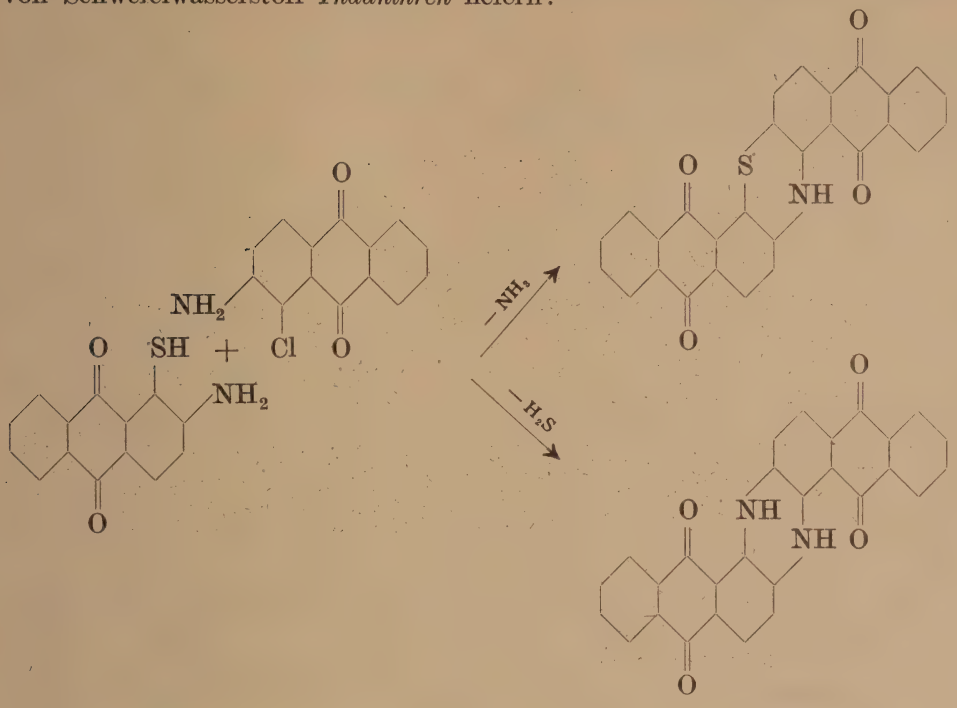
Zu 4. Die *Halogenwasserstoffabspaltung aus 1-Amino-2-halogen-anthrachinonen*, also gewissermaßen eine doppelte Dianthrimidbildung zwischen nur zwei Molekülen, erfolgt in der für die Darstellung der Anthrimide üblichen Weise, durch Erhitzen mit Natriumacetat und etwas Kupferchlorid oder besser Kupfer in Nitrobenzol (bei ca. 200[3]). Man kann nach dieser Methode sehr gut N-Alkyl-indanthrene darstellen (vgl. S. 717, 718).

Zu 5 und 6. Aus dem Disulfid des *1-Mercapto-2-amino-anthrachinons* lassen sich zwei Moleküle Schwefelwasserstoff durch Erhitzen mit Kupferoxyd oder Eisen herausnehmen[4]). Das Endprodukt kann seiner Entstehung nach nur Indanthren sein. Anders liegen die Verhältnisse bei einer äquimolekularen Mischung von *1-Mercapto-2-amino-anthrachinon und 1-Chlor-2-amino-anthrachinon*. Dieses Gemenge kann sowohl unter Abspaltung von

---

[1]) Bayer, D.R.P. 178130 (1905); Frdl. 8, 346. [2]) Terres, B. 46, 1634 (1913).
[3]) Bayer, D.R.P. 158287 (1903); Frdl. 8, 341; 158474 (1903); Frdl. 8, 342; 167255 (1904); Frdl. 8, 343; 193121 (1906); Frdl. 9, 783; 234294 (1909); Frdl. 10, 699. — Bad., D.R.P. 238979 (1910); Frdl. 10, 693.
[4]) Kopetschni, D.R.P. 356922 (1914); Frdl. 14, 890.

Ammoniak reagieren und dabei das *Thiazin* geben, als auch unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff *Indanthren* liefern:




Beide Prozesse scheinen verwirklicht werden zu können; der erste, wie es scheint, durch Erhitzen mit Nitrobenzol allein[1]), der zweite durch Erhitzen mit Nitrobenzol und Natriumacetat, zweckmäßig unter Zusatz von Kupfersalzen[2]). Die Ausbeuten an Indanthren sollen gut sein.

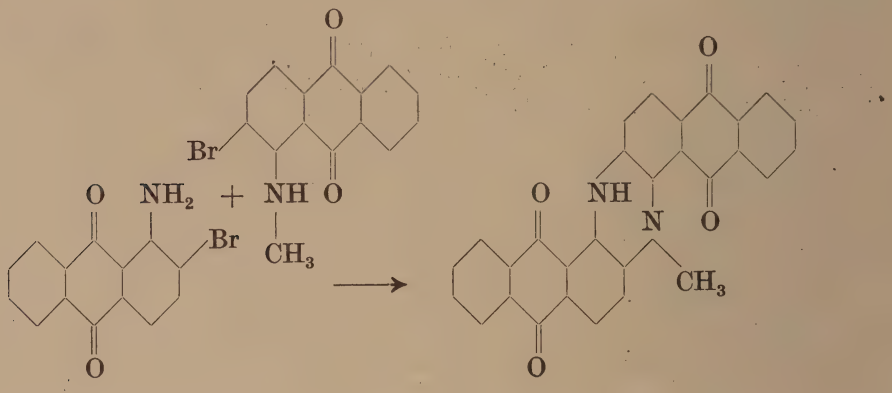
### Indanthrenderivate.

**N-Substituierte Indanthrene.** Indanthren galt eine Zeitlang (wie Indigo) als nicht acylierbar, denn beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Chinolin wurden nur benzoylierte Reduktionsprodukte, anscheinend Tetrabenzoylanthrahydrochinon-azin, erhalten[3]), ohne Chinolin jedoch überhaupt keine definierten Produkte, bis dann die *N-Benzoylierung* ganz glatt und quantitativ durch kurzes Sieden mit 70 Teilen Benzoylchlorid gelang[4]). Auch mit siedendem Benzoesäure-anhydrid wird Di-N-benzoyl-indanthren erhalten. Beim N-Dihydro-phthaloyl-phenazin ist eine N-Acylierung noch nicht gelungen, weil auch hier unter Selbstreduktion das Diacetat des entsprechenden Hydrochinons entsteht[5]).

*N-Alkylderivate* sind nach der oben unter Nr. 4 aufgeführten Methode der Azinsynthese erhalten worden[6]). Nimmt man 1-Methylamino-2-halogen-

[1]) Bad., D.R.P. 266952 (1911); Frdl. **11**, 660.
[2]) Kopetschni, D.R.P. 357767 (1914); Frdl. **14**, 891.
[3]) Scholl und Berblinger, B. **40**, 395 (1907).
[4]) Scholl und Edlbacher, B. **44**, 1727 (1911).
[5]) Ullmann und Fodor, A. **380**, 324 (1911).
[6]) Bayer, D. R.P. 158287 (1903); Frdl. **8**, 341; 193121 (1906); Frdl. **9**, 783; 240265 (1909); Frdl. **10**, 700.

anthrachinon, so entsteht selbstverständlich einheitliches Di-N-methyl-indanthren; überraschenderweise verläuft die Reaktion aber auch dann noch im Wesentlichen einheitlich, wenn äquimolekulare Mengen 1-Amino-2-halogen-anthrachinon und 1-Methylamino-2-halogen-anthrachinon verwandt werden[1]). Es treten dann also hauptsächlich je ein Molekül des einen Körpers mit je einem Molekül des andern zusammen:



N-Methylverbindungen und Derivate von solchen sind es wahrscheinlich auch, die beim Behandeln von Indanthren mit Formaldehyd entstehen[2]).

**Sulfosäuren** können nicht nur durch Sulfieren[3]) der Indanthrene erhalten werden, sondern merkwürdigerweise auch durch eine bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführte Kalischmelze von 2-Amino-anthrachinon-sulfosäuren[4]).

**Carbonsäuren** scheinen durch Kalischmelze oder durch Oxydation aus 2-Amino-anthrachinon-carbonsäuren zu entstehen[5]).

**Halogenderivate** sind wegen ihrer guten färberischen Eigenschaften vielfach dargestellt worden. Sie lassen sich gewinnen:

1. durch Verwendung gewisser Halogen-amino-anthrachinone zur *Indanthrensynthese*,
2. durch *Addition von Halogenwasserstoff an die Azine*,
3. durch direkte *Halogenierung* des Indanthrens.

Nur die beiden ersten Methoden führen zu definierten Produkten. Nach der ersten Methode sind z. B. 3,3′-Dibrom-indanthren[6]) (Algolblau C, vgl. S. 731) und 3,3′-Dichlor-4,4′-diamino-indanthren[7]) (Algolgrün B, vgl. S. 732) dargestellt worden.

Die *Addition*[8]) *von Chlorwasserstoff* vollzieht sich quantitativ und in kurzer Zeit, wenn man Anthrachinon-azin mit konzentrierter Salzsäure im

---

[1]) Bayer, D.R.P. 234294 (1909); Frdl. **10**, 699.

[2]) Bayer, D.R.P. 159942 (1904); Frdl. **8**, 350.

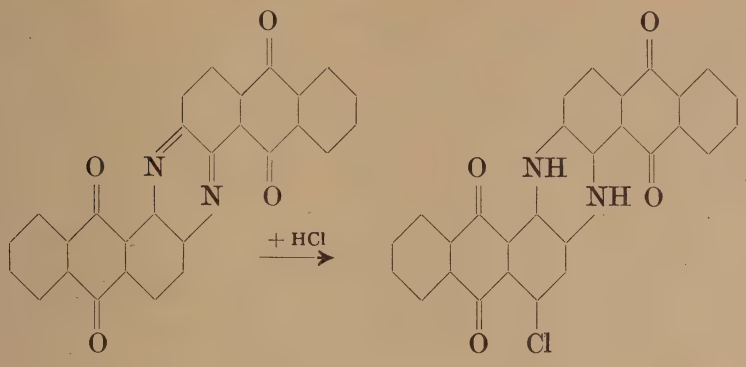
[3]) Bad., D.R.P. 129847 (1901); Frdl. **6**, 413; 216891 (1908); Frdl. **9**, 781; 220361 (1909); Frdl. **9**, 782. [4]) Bad., D.R.P. 129846 (1901); Frdl. **6**, 413.

[5]) Ciba, D.R.P. 423311 (1923); 430542 (1923).

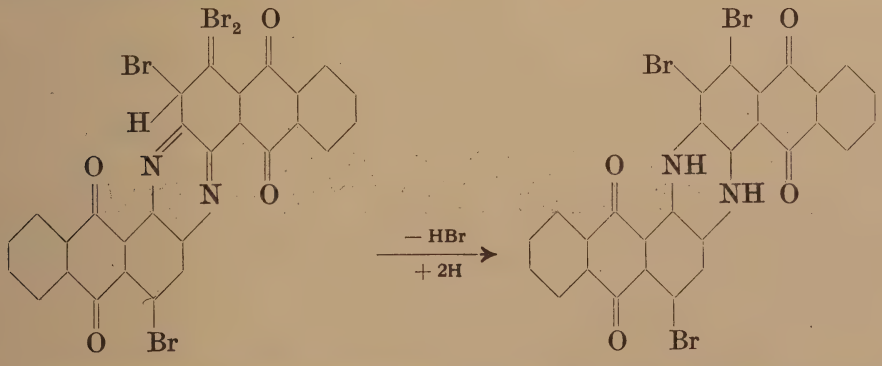
[6]) Bayer, D.R.P. 158474 (1903); Frdl. **8**, 342. — Ullmann und Junghans, A. **399**, 341 (1913). [7]) Bayer, D.R.P. 193121 (1906); Frdl. **9**, 783.

[8]) Bayer, D.R.P. 147872 (1902); Frdl. **7**, 231. — Scholl, B. **36**, 3410 (1903). — Scholl, Berblinger und Mansfeld, B. **40**, 320 (1907).

geschlossenen Rohr auf 150° unter Schütteln erhitzt, ja schon beim Sieden mit konzentrierter Salzsäure:




*Bromwasserstoff* addiert sich schwerer; er wirkt zum Teil einfach reduzierend, was an dem auftretenden freien Brom zu erkennen ist. Zur Erzielung einer glatten Reaktion muß deshalb stets im geschlossenen Rohr bei 160° gearbeitet werden. Das Halogen tritt zunächst in 4-Stellung ein; oxydiert man dieses Halogen-indanthren nun wiederum zum Azin, so läßt sich ein zweites Molekül Halogenwasserstoff addieren, wobei dann also die symmetrischen 4,4'Dihalogen-indanthrene entstehen. Mehr als zwei Atome Brom können auf diesem Wege nicht in das Indanthren eingeführt werden, weil sich besonders bei der Oxydation zum Azin, die dann schwieriger vonstatten geht, immer weitgehender Nebenreaktionen wie Nitrierung und Hydroxylierung in den Vordergrund drängen. Zu einem definierten Tribrom-indanthren (II) gelangt man aber, wenn Indanthren mit Brom im Rohr auf 100° erhitzt, und dann aus dem entstehenden Dibrom-anthrachinon-azin-dibromid (I) mit siedendem Chinolin unter gleichzeitiger Reduktion des Azinkernes Bromwasserstoff herausgespalten wird:




Über direkte *Halogenierung von Indanthren* liegen zahlreiche Angaben in den Patentschriften vor. Das Ziel ist hier, hochhalogenierte, chlorechte Indanthrene zu erhalten; ungenügend halogenierte sind noch nicht völlig chlorbeständig. (Reines Indanthren, aus reinem 2-Amino-anthrachinon dargestellt, soll angeblich chlorecht sein[1]). Zur Halogenierung (vornehmlich Chlorierung) des Indanthrens sind benutzt worden:

[1]) Bad., D.R.P. 421206 (1921); Frdl. 14, 1494.

die *Halogene*[1]) selbst, bei tieferen (40°, 60—80°) oder höheren (140°) Temperaturen; in Schwefelsäure, in Chlorparaffinen, in wasserfreien anorganischen Chlorverbindungen (außer Chlorsulfonsäure), in Sulfurylchlorid, in Schwefelchlorür, in Schwefel, sowie Chlor in Form von Königswasser,

*Antimonpentachlorid*[2]) in Nitrobenzol,

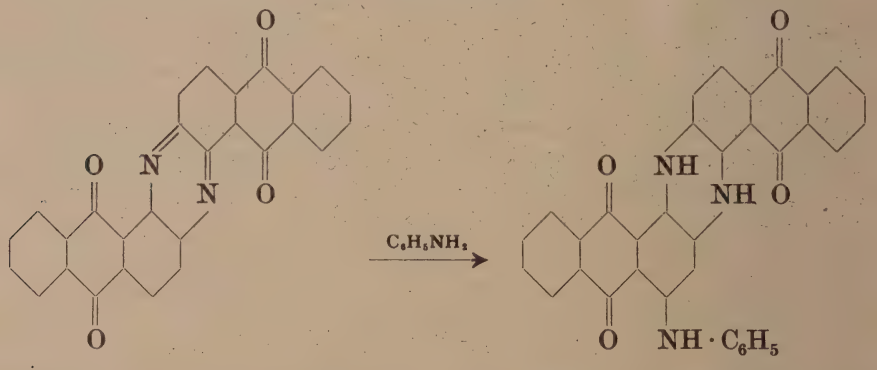
*Thionylchlorid*[3]) und *Sulfurylchlorid*[4]) bei hohen Temperaturen oder, in Nitrobenzol, nur bis 100°,

*Schwefelchloride*[5]) bei verschiedenen Temperaturen, auch naszente Schwefelchloride,

*Benzoylchlorid*[6]) in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupfer.

Schwefelchloride vermögen zwar vielfach schwefelnd auf Anthrachinonderivate zu wirken[7]), doch sollen sich unter bestimmten Bedingungen unmittelbar schwefelfreie Chlor-indanthrene damit erzeugen lassen. In färberischer Hinsicht besonders günstige Produkte bei relativ bequemer Arbeitsweise scheinen sich durch Chlor in chlorhaltigen Medien erzielen zu lassen, fernerhin durch Bromieren und nachfolgendes Chlorieren oder umgekehrt[8]). Im letzten Falle sollen absolut chlorechte und dabei kalkunempfindliche Indanthrene entstehen.

**Aminoderivate** werden außer auf direktem Wege, durch *Synthese*[9]), auch in analoger Weise wie die Halogenderivate, durch *Addition von Ammoniak an die Azine* erhalten[10]). Die Reaktion findet mit wäßrigem Ammoniak bei 200° statt, mit Anilin bei dessen Siedepunkt:




[1]) Bad., D.R.P. 138167 (1902); Frdl. **7**, 229; 155415 (1903); Frdl. **7**, 230; 396111 (1922); Frdl. **14**, 875; 397822 (1922); Frdl. **14**, 875. — Höchst, D.R.P. 296841 (1914); Frdl. **13**, 424. — Griesh.-El., D.R.P. 292127 (1915); Frdl. **13**, 426. — Ciba, D.R.P. 332381 (1917); Frdl. **13**, 427. — Cassella, E.P. 234950 (1924); D.R.P. 413564 (1923).

[2]) Bad., D.R.P. 168042 (1905); Frdl. **8**, 352.

[3]) Höchst, D.R.P. 287590 (1913); Frdl. **12**, 480.

[4]) Bad., D.R.P. 157449 (1903); Frdl. **8**, 351. — Höchst, D.R.P. 293971 (1914); Frdl. **13**, 423; 331283 (1916); Frdl. **13**, 425.

[5]) Höchst, D.R.P. 289279 (1914); Frdl. **12**, 481. — Griesh.-El., D.R.P. 296192 (1915); Frdl. **13**, 426. — Cassella, D.R.P. 413564 (1923).

[6]) Bayer, D.R.P. 229166 (1909); Frdl. **10**, 695.

[7]) Vgl. z. B. Höchst, D.R.P. 224500 (1909); 245768 (1910); Frdl. **10**, 735. — Agfa, D.R.P. 240792 (1910); 246867 (1909); Frdl. **10**, 737.

[8]) Bad., D.R.P. 396111 (1922); 397822 (1922); Frdl. **14**, 875.

[9]) Bayer, D.R.P. 158287 (1903); Frdl. **8**, 341; 193121 (1906); Frdl. **9**, 783. — Bad., D.R.P. 186465 (1906); Frdl. **9**, 779; 198025 (1907); Frdl. **9**, 779; 200015 (1907); Frdl. **9**, 780.

[10]) Scholl und Berblinger, B. **36**, 3438 (1903).

**Oxy-, Nitro- und Amino-oxy-Derivate.** Einfache Oxy-indanthrene können nur durch *Synthese* dargestellt werden[1]). Gleichzeitig mit Nitro- und Nitrosogruppen werden Hydroxylgruppen durch Oxydation mit kochender *Salpetersäure* (D: 1,4—1,5) eingeführt, wenn diese längere Zeit zur Einwirkung gelangt; bei kurzer Reaktionsdauer findet nur Oxydation zum Azin statt. Scholl und Mansfeld[2]) haben so ein Nitro-dinitroso-trioxy-anthrachinon-azin und ein Tetranitro-tetraoxy-anthrachinon-azin isolieren können, die bei der Reduktion die Amino-oxy-verbindungen, also Triamino-trioxy-indanthren und Tetraamino-tetraoxy-indanthren gaben. Von diesen Schollschen Nitrokörpern total verschiedene Produkte unbekannter Art entstehen, wenn Indanthren in Nitrobenzol mit Salpetersäure behandelt wird[3]).

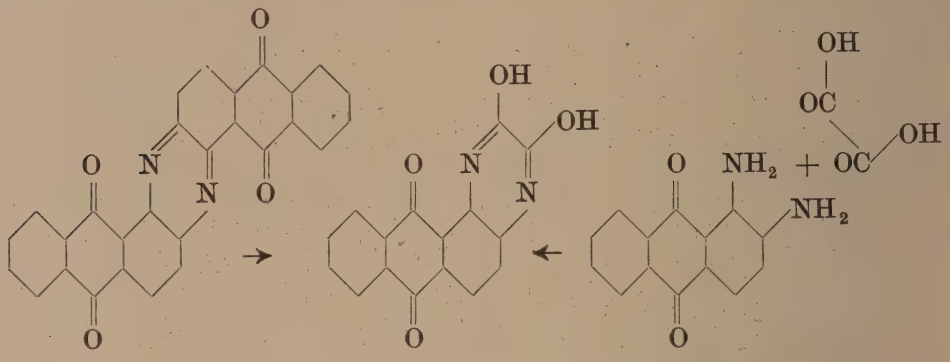
Von *direkter Hydroxylierung* des Indanthrens ist so gut wie nichts bekannt geworden. Vielleicht findet eine solche statt, wenn Indanthren mit Schwefelsäure und Borsäure unterhalb der Sulfierungstemperatur erhitzt wird[4]). Ein gleicher Prozeß wäre dann in einem Falle anzunehmen, wo bei der Abspaltung einer Sulfogruppe aus Indanthren-sulfosäure mittels Schwefelsäure nicht Indanthren regeneriert wurde, sondern ein grünlichblau färbender Körper entstand[5]).

**Oxydationsprodukte.** Indanthren bildet zwei Oxydationsprodukte: das *Azin* und das *Azhydrin*, welches durch Zusammentritt zweier Indanthrenmoleküle unter Verlust zweier Atome Wasserstoff entsteht. Zum Azin kommt man am besten durch Oxydation des Indanthrens mit siedender Salpetersäure[6]) (D: 1,24). Die Halogen-indanthrene erfordern infolge ihres schwächer basischer Charakters und der damit verbundenen größeren Haftfestigkeit der Imidwasserstoffatome eine etwas stärkere Säure[7]) (D: 1,285). Mit Chromsäure entsteht aus Indanthren das Azin nur bei Anwesenheit von Wasser; in dessen Abwesenheit kann man auf bequeme Weise das Zwischenprodukt der Oxydation, das Azhydrin festhalten, das sich übrigens auch aus dem Azin durch Einwirkung schwefliger Säure bildet[8]).

Azin und Azhydrin zeigen große Tendenz zur Rückbildung von Indanthren. Diese ist so beträchtlich, daß die beiden Körper beim Kochen selbst mit dem oxydierenden Nitrobenzol zu Indanthren *reduziert* werden! Man krystallisiert deshalb auch am besten aus wasserstoff-freien, hochsiedenden organischen Medien wie Hexachlorbenzol um. Auch beim Erhitzen auf 400° geht das Azin unter Autoreduktion in Indanthren über. Die Kenntnis dieser Erscheinungen ist zum Verständnis des Farbwechsels von Indanthrenfärbungen notwendig. Bei schwacher Chlorierung (Chlorkalk) schlägt die blaue Farbe indanthrengefärbter Baumwolle in Grün um (Azhydrinbildung), wird aber beim Behandeln mit schwachen Reduktionsmitteln wieder blau. Am Lichte vermag aber auch die Cellulose selbst reduzierend zu wirken, so daß vergrünte indanthrengefärbte Stoffe bei wochenlangem Belichten ebenfalls wieder rein blau werden.

[1]) Bayer, D.R.P. 193121 (1906); Frdl. **9**, 783.
[2]) Scholl und Mansfeld, B. **40**, 326 (1907).
[3]) Bayer, D.R.P. 198024 (1907); Frdl. **9**, 784.
[4]) Bad., D.R.P. 227790 (1909); Frdl. **10**, 694.
[5]) Bad., D.R.P. 227790 (1909); Frdl. **10**, 694.
[6]) Scholl, Berblinger und Mansfeld, B. **40**, 320 (1907).
[7]) Scholl, Berblinger und Mansfeld, B. **40**, 322 (1907).
[8]) Scholl und Berblinger, B. **36**, 3427 (1903).

Das Azin ist eine gegen Oxydation außerordentlich beständige Verbindung, und nur durch sehr langes Kochen mit Chromsäure ist es gelungen, sie abzubauen[1]). Hierbei wurde *Pz*-Dioxy-1,2-pyrazino-anthrachinon erhalten, das auch aus 1,2-Diamino-anthrachinon und Oxalsäure bei 170° entsteht:



**Reduktionsprodukte.** Die Gruppe der Reduktionsprodukte des Indanthrens ist eine sehr mannigfaltige, wie leicht zu verstehen ist, da zwei Anthrachinonkerne unabhängig voneinander alle Reduktionsphasen (vgl. S. 144) durchmachen können und außerdem in den meisten dieser Verbindungen sowohl die Azin- als die Hydroazingruppierung vorhanden sein kann. Sehr innig scheint bei den Reduktionsprozessen die Wechselwirkung zwischen den Iminogruppen und den *ms*-Gruppierungen der Anthrachinonkerne zu sein.

Die Reduktion des Indanthrens haben vor allem Scholl[2]) und seine Schüler untersucht (vgl. das Schema auf S. 726). Sie haben als *Reduktionsmittel* angewandt:

1. alkalisches Hydrosulfit bei verschiedenen Temperaturen,
2. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und roten Phosphor bei verschiedenen Temperaturen,
3. Zinkstaub und Natronlauge,
4. Zinkstaubdestillation.

Bei der *Verküpung* des Indanthrens[3]) mit alkalischem *Hydrosulfit* bei 60—70° entsteht zunächst eine *blaue Küpe*, deren Farbe sich bei Zusatz von Zinkstaub, also stärkerer Verküpung, in *braun* ändert. Beide Küpen liefern an der Luft, sobald die Reduktionsmittel verbraucht sind, sofort Indanthren zurück. Scholl, Steinkopf und Kabacznik[4]) konnten zeigen, daß in der blauen Küpe nur ein Anthrachinonkern in der Anthrahydrochinonstufe vorliegt, in der braunen Küpe alle beide. Die erste Verbindung bildet ein in der Kälte schwer lösliches Natriumsalz; das Salz der zweiten ist zu unbeständig, um isoliert werden zu können. Bei der Benzoylierung unter Luftabschluß liefert die blaue Küpe Dibenzoyl-dihydro-indanthren, die braune

[1]) Scholl und Edlbacher, B. 44, 1727 (1911).

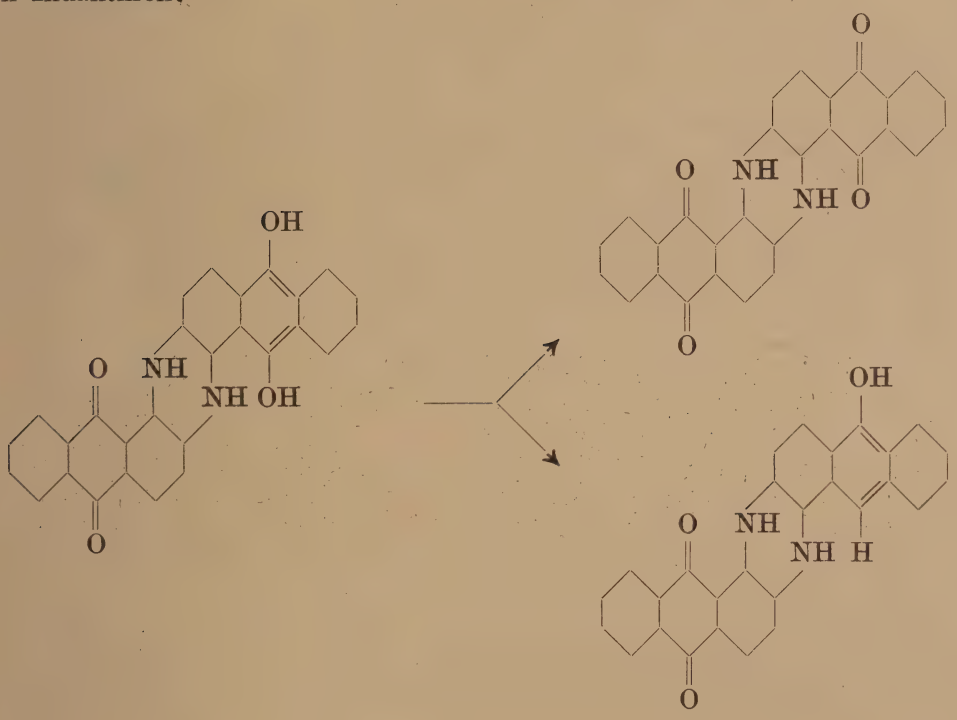
[2]) Scholl, B. 36, 3410 (1903). — Scholl und Berblinger, B. 36, 3427 (1903). — Scholl, Steinkopf und Kabacznik, B. 40, 390 (1907). — Scholl und Stegmüller, B. 40, 924 (1907). — Scholl, B. 40, 933 (1907). — Kaufler, B. 36, 930 (1903).

[3]) Scholl, B. 36, 3410 (1903).

[4]) Scholl, Steinkopf und Kabacznik, B. 40, 390 (1907).

Küpe Tetrabenzoyl-tetrahydro-indanthren. Dieses ist auch direkt aus Indanthren beim Kochen mit Chinolin und Benzoylchlorid unter Autoreduktion zu erhalten.

Verküpt man Indanthren bei etwas höherer Temperatur, auf dem siedenden Wasserbade[1]), so geht die Reduktion weiter bis einerseits zum *N-Dihydro-anthrahydrochinon-anthranol-azin*, andererseits zum *Anthron-azin*. Erstgenannte Verbindung geht in alkalischer Lösung an der Luft sehr leicht in *N-Dihydro-anthrachinon-anthranol-azin* über, das auch auf andere, zwar nicht sehr ergiebige, aber sehr interessante Weise, durch *Disproportionierung* des blauen Küpensalzes erhältlich ist. Dieses Salz geht nämlich beim Erhitzen mit Ätznatron und Wasser auf 220—230° zum Teil unter Reduktion in N-Dihydro-anthrachinon-anthranol-azin über, zum andern Teil unter Oxydation in Indanthren:




Die Reduktion mit *Jodwasserstoff*[2]) liefert je der Temperatur verschiedene Produkte: bei 110—115° *Anthron-azin*, bei 150—160° *N-Dihydro-anthron-azin* und bei 210—220° *Anthrazin*. Anthron-azin ist, wie bereits erwähnt, auch mit Hydrosulfit auf siedendem Wasserbad aus Indanthren erhältlich; es ist jedenfalls die Vorstufe für das N-Dihydro-anthron-azin. Durch siedendes Nitrobenzol und auch durch Erhitzen für sich kann das Dihydro-azin zum Azin zurückoxydiert werden. Mit alkoholischer Kalilauge lassen sich Anthron-azin und sein N-Dihydroderivat enolisieren. *Anthranol-azin* bildet blaue Alkalisalze, *N-Dihydro-anthranol-azin* braune. Die Anthranolform ist bei ersterem sehr unbeständig: Zusatz von Wasser zur alkoholisch-alkalischen Lösung

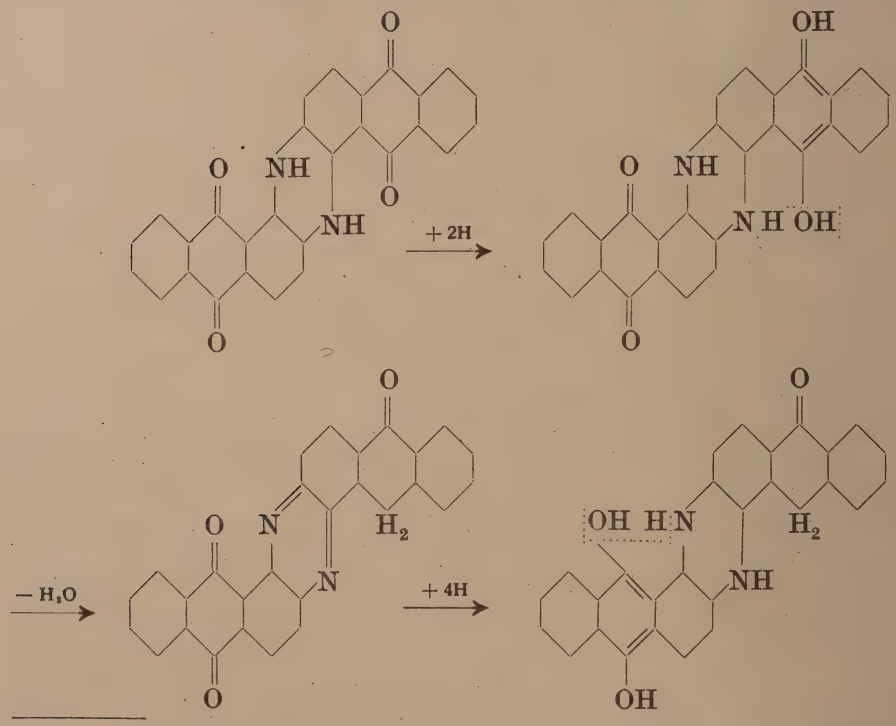
[1]) Scholl und Stegmüller, B. **40**, 924 (1907).
[2]) Scholl und Berblinger, B. **36**, 3427 (1903).

bewirkt sofort Ketisierung zum Anthron-azin. Wasserbeständig sind dagegen die Salze des N-Dihydro-anthranol-azins. Die mit Wasser verdünnten Lösungen zeigen hier auch die für Anthranolderivate charakteristische Fluoreszenz.

Das dritte Produkt der Jodwasserstoff-Reduktion, das *Anthrazin*, ist noch nicht das letzte Reduktionsprodukt des Indanthrens. Ein solches ist vielmehr bis heute in dem *N-Dihydro-anthrazin* zu erblicken, welches nur bei der Reduktion des Indanthrens mit *Zinkstaub und Natronlauge* unter einer Wasserstoff-Atmosphäre entsteht[1]). Es gibt beim Erhitzen auf 360° Wasserstoff ab und geht dabei in Anthrazin über. Dieses ist jedoch bisher auf keine Weise in das Dihydroazin zu verwandeln gewesen. Die Bildung des N-Dihydro-anthrazins geht also wohl nicht über das Anthrazin, sondern nimmt einen andern, unbekannten Weg.

Die *Zinkstaubdestillation* liefert Anthrazin in 5—10%iger Ausbeute[2]).

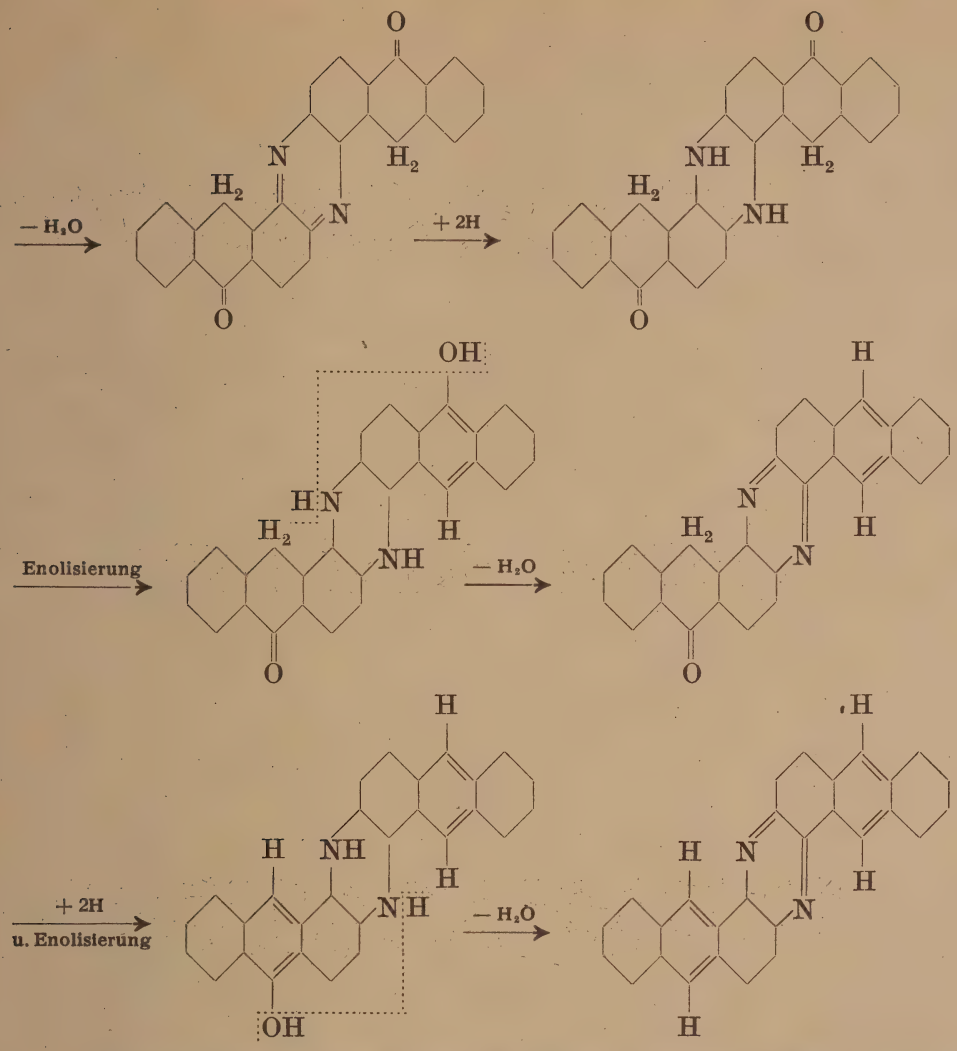
Bei den geschilderten Reduktionsvorgängen scheinen Wasserabspaltungen zwischen den Iminogruppen und Anthranolhydroxylgruppen eine beträchtliche Rolle zu spielen. Die Tatsache, daß Anthron-azin als Zwischenprodukt zwischen zwei Hydroazinen, nämlich Indanthren und N-Dihydro-anthron-azin auftritt, zeigt, daß es selbst einen Vorläufer vom Azintypus hat. Nach dieser Anschauung[3]) stellt sich die Reduktion zum N-Dihydro-anthron-azin als eine Folge von Wasserabspaltungen, Ketisierungen und Reduktionsprozessen dar, und ähnlich, in einer Folge von Enolisierungen, Wasserabspaltungen und Reduktionen dürfte dann auch die weitere Reduktion zum Anthrazin verlaufen:




[1]) Scholl, B. 40, 933 (1907).

[2]) Scholl und Berblinger, B. 36, 3442 (1903). — Kaufler, B. 36, 930, 1722 (1903). — Bohn, B. 36, 1258 (1903).

[3]) Scholl, B. 36, 3418 (1903).




Die punktierten Linien wollen nur Möglichkeiten andeuten; die Wasserabspaltung könnte sich ja auch allein im Mittelkern eines Anthrachinonsystems vollziehen.

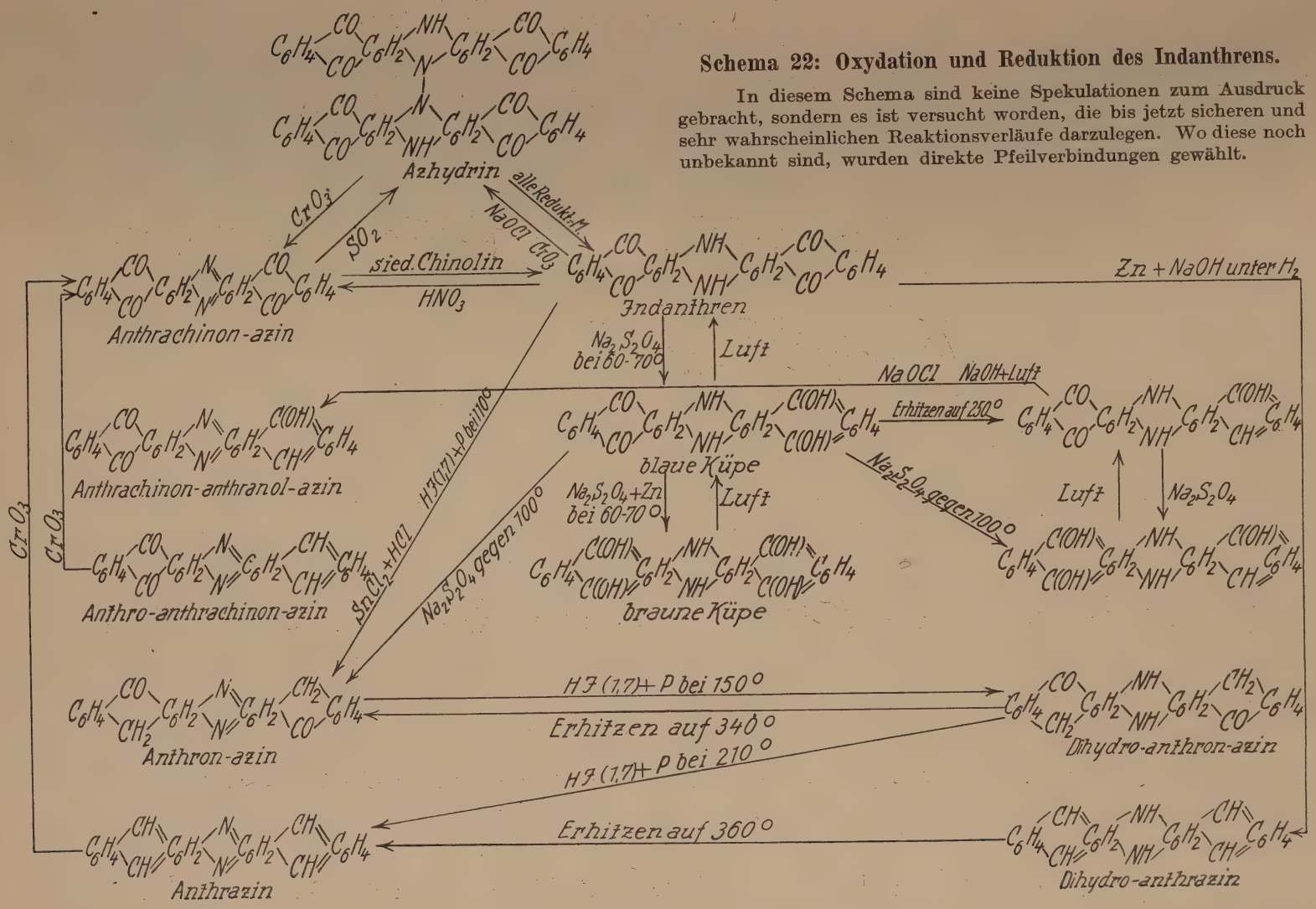
### Eigenschaften.

Diphthaloyl-phenazine und -hydrophenazine sind, wenn überhaupt schmelzend, Verbindungen von sehr hohem Schmelzpunkt, *sehr geringer Löslichkeit* und *erstaunlicher Beständigkeit*. Um diese zu beleuchten, sei für den wichtigsten Körper der Gruppe, das Indanthren, angegeben, daß es an der Luft bis 470° unzersetzt bleibt, und daß starke Salzsäure bis 400°, geschmolzenes Ätzkali bis 300° ohne jede Einwirkung sind.

In bezug auf Eigenschaften wie Basizität, Stabilität der Hydroazine und Farbstoffcharakter zeigen sich große Unterschiede einesteils zwischen Monophthaloyl- und Diphthaloyl-phenazinen, andernteils innerhalb dieser beiden Gruppen wiederum zwischen linearen und angularen Verbindungen sowie zwischen Azinen und Hydroazinen.

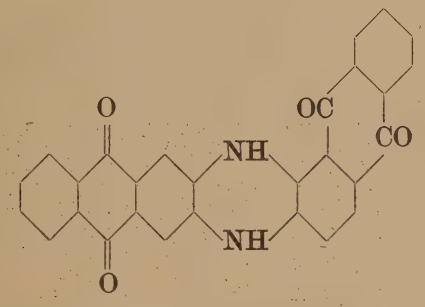
**Schema 22: Oxydation und Reduktion des Indanthrens.**

In diesem Schema sind keine Spekulationen zum Ausdruck gebracht, sondern es ist versucht worden, die bis jetzt sicheren und sehr wahrscheinlichen Reaktionsverläufe darzulegen. Wo diese noch unbekannt sind, wurden direkte Pfeilverbindungen gewählt.



Einigermaßen starke *Basen* finden sich nirgends in dieser Gruppe, doch sind die Azine deutlich stärker basisch als die Hydroazine. Während die Salze des Indanthrens durch Wasser sofort und völlig hydrolysiert werden, findet bei den Azinen mit kaltem Wasser zunächst eine Ausfällung der Salze aus den Lösungen in konzentrierten Mineralsäuren statt, und erst langsam erfolgt Dissoziation der Salze. Monophthaloyl-phenazine sind in ihrer Basizität nicht wesentlich verschieden von Diphthaloyl-phenazinen.

Die *Farbe* der Azine hält sich durchweg in *gelben* Tönen, die der Hydroazine, soweit sie trans-bisangularer Struktur sind, in *blauen* Tönen (das carbonylfreie N-Dihydro-anthrazin ist immer noch rotbraun gefärbt). Diese besonders beim blauen Indanthren und seinem grüngelben Azin so auffällige Erscheinung hat zu verschiedenen theoretischen Erörterungen Anlaß gegeben, über die im Kapitel: Die Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution bei Anthrachinonderivaten (S. 25) einiges zu finden ist. Die blaue Farbe der Hydroazine (und ihrer Küpen) ist aber durchaus an die *bisangulare* Struktur gebunden, denn schon N-Dihydro-1,2,2′,3′-anthrachinon-azine, also *lin.-ang.* Verbindungen:




sind nur braun gefärbt, desgleichen ihre Küpen. Die braune Farbe der Küpen ist auch in der Reihe der Monophthaloyl-phenazine ein ziemlich sicheres Kennzeichen für *lineare* Anellierung, ebenso wie die blaue Farbe für *angulare* bzw. *bisangulare* Anellierung.

*Färbevermögen* findet sich, wenn auch oft sehr schwach ausgebildet, wohl bei den meisten Verbindungen der Gruppe, doch ist bedeutende Affinität im wesentlichen nur bei den Hydroazinen vom bisang. Indanthrentypus vorhanden. Da die einzig wertvollen die Hydroazinfärbungen sind, ist es von großer Bedeutung, die *Stabilität der Hydroazine* (die *Haftfestigkeit der Imidwasserstoffatome*) zu kennen. Hier zeigen Mono- und Diphthaloyl-phenazine gerade entgegengesetztes Verhalten. Während bei ersteren die Azine stabiler als die Hydroazine sind, zeigen bei letzteren gerade die Hydroazine eine höchst überraschende Beständigkeit. 1,2-Chinoxalino-anthrachinon (ang. Phthaloyl-phenazin) z. B. färbt aus blauer Küpe Baumwolle zunächst in blauen Tönen an, die aber beim Verhängen in das Gelb des Azins übergehen, und nur beim erneuten Behandeln der Ausfärbungen mit Hydrosulfit kann vorübergehend die blaue Hydroazinfärbung hervorgerufen werden. Indanthren umgekehrt färbt nur mit der blauen Färbe des Hydroazins, und das entsprechende Azin zeigt in Substanz sogar so große Neigung zum Übergang in das Hydroazin, daß es beim Kochen mit jedem wasserstoffhaltigen organischen Mittel, selbst Nitrobenzol, zu Indanthren reduziert wird.

## Tabelle 67.

## Anthrachinon-azine und -hydroazine.

| | Schmelzpunkt | Farbe | Farbe der Küpe[1]) | Färbung auf Baumw. | Farbe d. Lösung i. $H_2SO_4$ | Autor |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Pz*-Dioxy-1,2-pyrazino-anthrachinon | Zers. ca. 370° | gelb | braunrot | — | rötlich | Scholl u. Edlbacher, B. 44, 1727 |
| *Pz*-Diphenyl-1,2-pyrazino-anthrachinon | 282-283° | gelb | schwarzblau * | — | dunkelbraunrot | Terres, B. 46, 1634 |
| *Pz*-Diphenyl-2,3-pyrazino-anthrachinon | 271° | hellbraun | — | — | — | Scholl u. Kačer, B. 37, 4531 |
| 1′,2′-Naphtho-1,2-anthrachinon-azin | — | braun | rötlichblau * | — | blaurot | Terres, B. 46, 1634. — Bayer, D.R.P. 170562 |
| 1′,2′-Naphtho-2,3-anthrachinon-azin | > 320° | gelb | orange | — | karminrot | Scholl u. Kačer, B. 37, 4531. — Bayer, D.R.P. 170562 |
| 9′,10′-Phenanthro-1,2-anthrachinon-azin | > 335° | gelb | grünblau * | — | violettrot | Terres, B. 46, 1634. — Bayer, D.R.P. 170562 |
| 9′,10′-Phenanthro-2,3-anthrachinon-azin | > 320° | gelb | orangebraun * | schwach gelb | karminrot | Scholl u. Kačer, B. 37, 4531. — Bayer, D.R.P. 170562 |
| 1′,2′-Anthro-2,3-anthrachinon-azin | — | gelb | orange * | — | grün | Bayer, D.R.P. 170562 |
| 1,2-Chinoxalino-anthrachinon (*ang.* Phthaloyl-phenazin) | 253° (korr.) | gelb | blau | gelb | orange | Ullmann u. Fodor, A. 380, 324 |
| N-Dihydro-1,2-chinoxalino-anthrachinon | 310° (Zers.) | blau | blau | gelb | grün | Ullmann u. Fodor, A. 380, 324 |
| N-Dihydro-4′-methyl-1,2-chinoxalino-anthrachinon | — | blaugrün | blau | gelb | grün | Ullmann u. Fodor, A. 380, 324 |
| N-Dihydro-4′chlor-1,2-chinoxalino-anthrachinon | ca. 310-320° | violettblau | blau | gelb | olivgrün | Ullmann u. Fodor, A. 380, 324 |
| 3-Brom-4′-methyl-1,2-chinoxalino-anthrachinon | 247° (korr.) | hellbraun | blau | gelb | rotorange | Ullmann u. Medenwald, B. 46, 1809 |
| N-Dihydro-1,2,2′,3′-anthrachinon-azin | — | oliv | braun | braun | olivgrün | Bayer, D.R.P. 178130 |
| N-Dihydro-1,2,2′,1′-anthrachinon-azin (Indanthren) | Zers. 470-500° | blau | blau | blau | gelbbraun | Scholl u. Berblinger, B. 36, 3429 |
| 4-Chlor-indanthren | — | blau | blau | grünblau | — | Scholl u. Berblinger, B. 36, 3436 |
| 4-Brom-indanthren | — | blau | blau | grünblau | — | Scholl, Berblinger u. Mansfeld, B. 40, 323 |
| 3,3′-Dichlor-indanthren | ca. 515° | blau | blau | grünblau | olivbraun | Bayer, D.R.P. 158474. — Ullmann u. Junghans, A. 399, 341 |
| 4,4′-Dichlor-indanthren | — | blau | blau | grünblau | — | Scholl, Berblinger u. Mansfeld, B. 40, 322 |
| 4,4′-Dibrom-indanthren | — | blau | blau | grünblau | — | Scholl, Berblinger u. Mansfeld, B. 40, 323 |
| 3,4,4′-Tribrom-indanthren | — | blau | blau | grünblau | — | Scholl, Berblinger u. Mansfeld, B. 40, 325 |
| 4-Amino-indanthren | — | blau | blau | grünblau | — | Scholl u. Berblinger, B. 36, 3438 |

[1]) * bedeutet Küpensalz schwerlöslich.

| | Schmelzpunkt | Farbe | Farbe der Küpe | Färbung auf Baumw. | Farbe d. Lösung i. $H_2SO_4$ | Autor |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4-Anilino-indanthren | — | dunkel violett-blau | blau | grün-blau | — | Scholl u. Berblinger, B. 36, 3438 |
| 4,4'-Diamino-indanthren | — | grün | blau | grün | schmutz. grün | Bayer, D.R.P. 158287 |
| N-Methyl-indanthren | — | blau | braun | blau | gelb-braun | Bayer, D.R.P. 234294 |
| N-Dimethyl-indanthren | — | blau | gelb-braun | blau | gelb-braun | Bayer, D.R.P. 158287 |
| 4-Benzoylamino-$N_2$-methyl-indanthren | — | blau | braun | grün-blau | grün | Bayer, D.R.P. 234294 |
| 4,4'Diamino-3,3'-dibrom-indanthren | — | grün | blau | grün | grün | Bayer, D.R.P. 158287 |

Tabelle 68.

**Reduktionsprodukte des Anthrachinon-azins.**

| | Schmelzpunkt | Farbe | Farbe der Lösung in $H_2SO_4$ | Autor |
|---|---|---|---|---|
| 1,2,2',1'-Anthrachinon-azin | — | grüngelb | dunkel-braun | Scholl u. Berblinger, B. 36, 3434 |
| 1,2,2',1'-Anthrachinon-azhydrin | — | grün | dunkel-braun | Scholl u. Berblinger, B. 36, 3432 |
| 1,2,2',1'-Anthrachinon-anthranol-azin | — | violett-braun | — | Scholl u. Stegmüller, B. 40, 930 |
| 1,2,2',1'-Anthron-azin | Subl. ca. 360° | braunrot[1]) | grün | Scholl u. Berblinger, B. 36, 3441 |
| 1,2,2',1'-Anthrachinon-anthrazin | — | rotbraun | dunkel-grün | Terres, B. 46, 1642 |
| 1,2,2',1'-Anthrazin | ca. 390° (korr.) | gelbbraun | schwarz-braun | Scholl u. Berblinger, B. 36, 3442. — Bayer, D.R.P. 172684 |
| N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinon-azin (Indanthren) | Zers. 470—500° | blau | gelbbraun | Scholl u. Berblinger, B. 36, 3429 |
| N-Dihydro-anthrachinon-anthranol-azin | Zers. > 360° | braunrot | braungrün | Scholl u. Stegmüller, B. 40, 927 |
| N-Dihydro-anthrahydrochinon-anthranol-azin | sehr unbeständig | | | Scholl u. Stegmüller, B. 40, 931 |
| N-Dihydro-anthron-azin | — | gelbbraun | schwarz-braun[2]) | Scholl u. Berblinger, B. 36, 3439 |
| N-Dihydro-anthrazin | — | rotbraun | — | Scholl, B. 40, 937 |

Die vermehrte Haftfestigkeit des Imidwasserstoffes ist offenbar der Häufigkeit der negativen Gruppen im Moleküle des Indanthrens zuzuschreiben: 4 Ringcarbonyle gegenüber 2 Carbonylen im Monophthaloyl-phenazin. In der Tat läßt sich diese vom chemischen Standpunkt erstaunliche, für färbe-

[1]) In Lösung fuchsinrot. [2]) Nur beim Erwärmen grün.

rische Zwecke aber doch noch nicht befriedigende Beständigkeit des Indanthrens durch Einführung negativer Reste, am einfachsten Halogen, weiterhin steigern, sogar bis zu absoluter Chlorechtheit, d. h. höchster Stabilität der Hydroazinform. Umgekehrt wirken positive Gruppen wie Aminogruppen vermindernd auf die Haftfestigkeit der Imidwasserstoffatome, machen also die Färbungen weniger widerstandsfähig gegen Oxydation (verminderte Chlorechtheit; Neigung zum „Vergrünen").

In ähnlichem Sinne wirkt entsprechend der entwickelten Anschauung vom Einfluß negativer Gruppen die stufenweise Herausnahme der Carbonyle. Im N-Dihydro-anthron-azin sind die Imidwasserstoffatome schon soweit gelockert, daß siedendes Nitrobenzol sie wegoxydieren kann, was ja beim Indanthren unmöglich ist, da es vielmehr gerade durch Reduktion mittels Nitrobenzol aus Anthrachinon-azin entsteht. Anthrazin schließlich kann gar nicht mehr direkt zum Dihydro-anthrazin reduziert werden; wohl aber verliert dieses bei 360° glatt elementaren Wasserstoff.

Durch höhere Beständigkeit als Indanthren sind natürlich auch die *N-Alkyl-Derivate* der Indanthrene ausgezeichnet, was aber natürlich nichts mit den eben besprochenen Bedingungen für vermehrte Echtheit zu tun hat. Diese N-Alkyl-indanthrene haben außerdem die angenehme Eigenschaft, bereits aus kalter Küpe sehr kräftig zu färben.

Indanthren färbt blau, etwas grünstichiger die Halogen-indanthrene. Amino- und Arylamino-indanthrene färben gleichfalls grünblau; die von Scholl und Mansfeld gewonnenen Triamino-trioxy- und Tetraamino-tetraoxy-indanthrene besitzen keine Affinität zur Faser.

### Farbstoffe.

**Indanthrenblau R, RS, X** (Bad.) (I), *Indanthren*, die Stammsubstanz der Gruppe wird im großen durch Kalischmelze des 2-Amino-anthrachinons bei ca. 250° dargestellt[1]). Es färbt aus mindestens 50° warmer (blauer) Küpe in schönen, reinen, blauen Tönen. Die Färbungen sind leider nicht chlorecht, sonst aber sehr echt, vor allem absolut lichtecht. Durch gelinde Oxydation „vergrünen" die Färbungen (durch Bildung des Azhydrins), werden aber schon bei schwacher Reduktion, auch bei längerem Belichten wieder rein blau. Ganz reines, aus reinem 2-Amino-anthrachinon hergestelltes, oder besonders von chlorunechten Begleitern befreites Indanthren soll angeblich chlorecht sein[2]). In den Handel kommt Indanthren gewöhnlich als 20%ige Paste. *Indanthren RS* ist das Natriumsalz des Dihydro-indanthrens[3]) („Leuko-indanthrens"). Als Pigmentfarbstoff kann Indanthren als Ultramarinersatz dienen. Auch Indanthren-sulfosäure färbt in außerordentlich echten Tönen (während ja z. B. die Färbungen der Indigo-sulfosäure die Echtheit des Indigos eingebüßt haben).

**Indanthrenblau GCD** (Bad.), ungefähr ein *Dichlor-indanthren* ist durch Chlorieren von Indanthren mit nascentem Chlor zugänglich[4]).

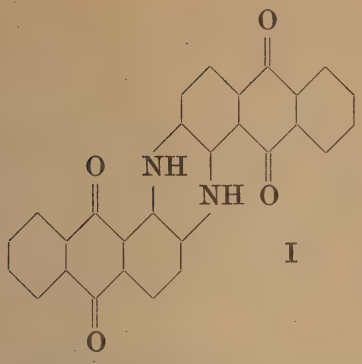
---

[1]) Bad., D.R.P. 129845 (1901); Frdl. **6**, 412; 135408 (1901); Frdl. **6**, 416. — Scholl und Berblinger, B. **36**, 3427 (1903).

[2]) Bad., D.R.P. 421206 (1921).

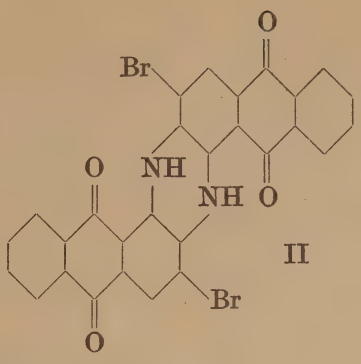
[3]) Bad., D.R.P. 129848 (1901); Frdl. **6**, 414.

[4]) Bad., D.R.P. 155415 (1903); Frdl. **7**, 230. — Bayer, D.R.P. 229166 (1909); Frdl. **10**, 695.



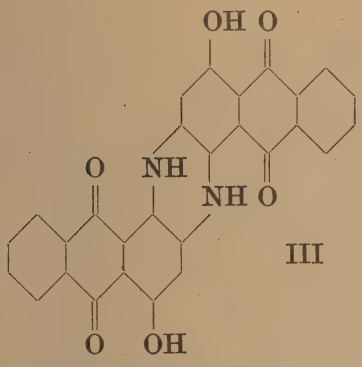
I

Indanthrenblau R



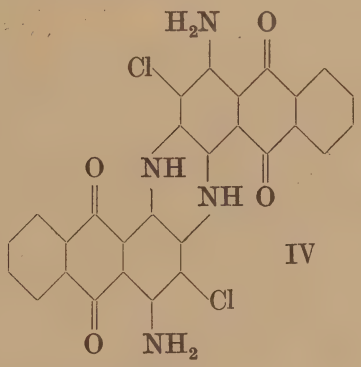
II

Indanthrenblau 3 G T
Algolblau CF



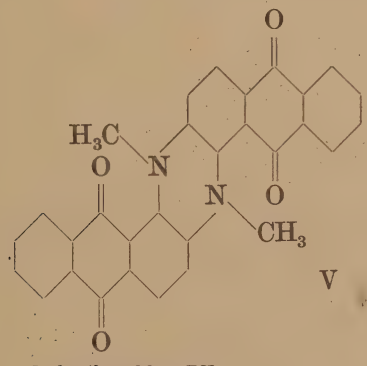
III

Indanthrenblau 5 G
Algolblau 3 G



IV

Indanthrengrün BB
Algolgrün B



V

Indanthrenblau RK
Algolblau K

**Indanthrenblau GC**, ein Gemisch von *Di- und Tribrom-indanthren*, entsteht beim Behandeln von Indanthren mit Brom in Schwefelsäure [1]) bei 60—80°.

**Indanthrenblau 3 GT, Algolblau C, CF** (Bayer) (II), *3,3'-Dibrom-indanthren* wird aus 1,3-Dibrom-2-amino-anthrachinon durch Erhitzen mit Natriumacetat und Kupferpulver in Nitrobenzol dargestellt [2]). Alle diese Halogenindanthrene sind chlorechter als Indanthren selbst. Sie färben in etwas grünstichigeren Tönen. Einige Halogen-indanthrene sind kalkempfindlich, d. h.

[1]) Bad., D.R.P. 138167 (1902); Frdl. 7, 229.
[2]) Bayer, D.R.P. 158474 (1903); Frdl. 8, 342.

bilden mit kalkhaltigem Wasser unlösliche Küpensalze[1]). Nach derselben Methode wie Algolblau C werden dargestellt:

**Indanthrenblau 5 G, Algolblau 3 G** (Bayer) (III), *4,4'-Dioxy-indanthren* aus 1-Amino-2-brom-4-oxy-anthrachinon[2]) (es wird im Kattundruck bevorzugt),

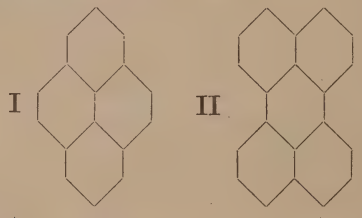
**Indanthrengrün BB, Algolgrün B** (Bayer) (IV), *3,3'-Dihalogen-4,4'-diamino-(auch dinitro)-indanthren* aus 1,4-Diamino-2,3-dichlor-anthrachinon[3]),

**Indanthrenblau RK, Algolblau K** (Bayer) (V), *N-Dimethyl-indanthren* aus 1-Methylamino-2-brom-anthrachinon[4]). Algolblau K ist infolge der Substitution der beiden Imidwasserstoffatome, die der wunde Punkt im Indanthren sind, echter als dieses. Vom großem Vorteil ist, das es schon aus kalter Küpe färbt.

Die *Indanthrensulfosäuren* haben bis jetzt trotz ihrer hervorragenden Echtheit noch keine Bedeutung als saure Wollfarbstoffe erlangt.

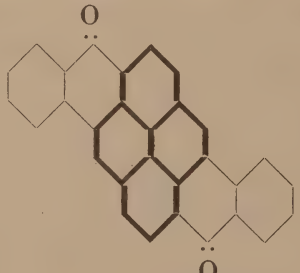
## III. Hochkondensierte iso- und heterocyclische Systeme.

Wenn wir uns nunmehr den kompliziertesten Systemen der Anthracenchemie zuwenden, so ist es vor allem notwendig, zunächst einen *Überblick* über die Typen dieser hochmolekularen und vielkernigen Gebilde zu gewinnen. Es ist nicht leicht, ein gutes Einteilungsprinzip zu finden, das weder zu schematisch noch zu unsystematisch ist. Wir haben es hier mit Komplexen zu tun, die zwar sämtlich Anthracenkerne enthalten, in denen sich aber dem zusammenfassenden Blick ganz andere Systeme mit höherer Kernzahl als Einheiten aufdrängen, und man könnte daran denken, die Verbindungen nach diesen Stammkohlenwasserstoffen einzuteilen. Es würde sich da vornehmlich um zwei Systeme handeln, das *Pyren* (I) und das *Perylen* (II):

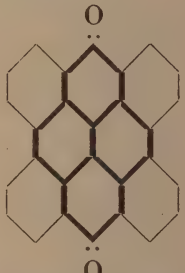



Zur Verdeutlichung des Gemeinten seien in einigen Verbindungen die darin steckenden Pyren- und Perylen-Systeme kenntlich gemacht:

Anthanthron

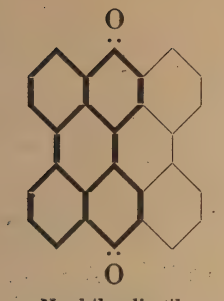


Pyranthron



ms-Naphtho-dianthron

[1]) Bad. D.R.P. 397822 (1922); Frdl. 14, 875.
[2]) Bayer, D.R.P. 193121 (1906); Frdl. 9, 783.
[3]) Bayer, D.R.P. 193121 (1906); Frdl. 9, 783.
[4]) Bayer, D.R.P. 158287 (1903); Frdl. 8, 341.



ms-Naphtho-dianthron

Violanthron

Isoviolanthron

Bei strenger Durchführung wäre ein solches Einteilungsprinzip jedoch nicht günstig, weil dann erstens einmal genetisch oder in ihren Eigenschaften zusammengehörige Verbindungen manchmal auseinandergerissen werden müßten, und ferner, weil in manchen Verbindungen sowohl ein Pyren- als ein Perylen-System enthalten (vgl. das obige Beispiel *ms*-Naphtho-dianthron). Es mögen deshalb die Verbindungen mehr nach ihren Eigenschaften, genetischen Zusammenhängen und nach Analogie in Bau und Zahl der Ringe eingeteilt werden. Auf eine Trennung der iso- und hetero-cyclischen Verbindung ist von nun ab verzichtet worden, weil eine solche kaum durchführbar ist und keinen Vorteil bietet. Beispielsweise kommen also jetzt die sehr ähnlichen Verbindungen Pyranthron, Pyranthridon und Flavanthren zusammen zur Besprechung. Unsere Einteilung steigt von einfachen zu komplizierteren Systemen auf und umfaßt folgende Gruppen:

**Gruppe 1:** Sechskernige Pyrenderivate.
**Gruppe 2:** Sieben- und achtkernige Isocyclen vom *Helianthrontypus*.
**Gruppe 3:** Achtkernige Pyrenderivate und heterocyclische Analoga vom *Pyranthrontypus*.
**Gruppe 4:** Zehn- und zwölfkernige Pyrenderivate vom *Pyranthrontypus*.
**Gruppe 5:** Sieben- bis elfkernige Perylenderivate vom *Violanthrontypus*.
a) Siebenkernige.
b) Neunkernige.
c) Elfkernige.

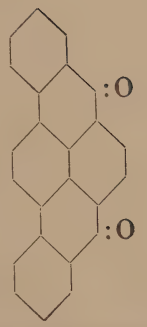
Wir geben im folgenden eine Nebeneinanderstellung der verschiedenen Ringsysteme, weil nur die *unmittelbare Anschauung* Klarheit über die gemeinsamen Züge vom Bau der Verbindungen und über das darauf fußende Einteilungsprinzip verschaffen kann.

## Gruppe 1.

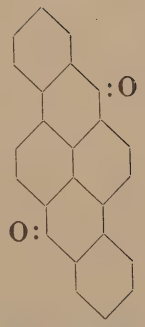
### Anthanthron, Trimethylen-triphenylmethan-triketon und Dibenzo-pyrenchinone.

Die Besprechung der hochmolekularen Benzanthronderivate sei mit den drei verhältnismäßig einfachen sechskernigen Verbindungen Anthanthron, Trimethylen-triphenylmethan-triketon und Dibenzpyrenchinon begonnen.

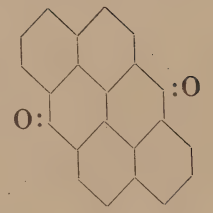
Gruppe 1:



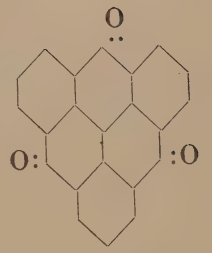

Dibenzo-pyrenchinon




Dibenzo-pyrenchinon



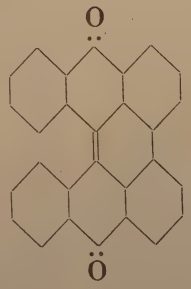

Anthanthron



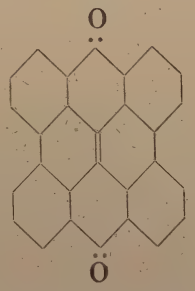

Trimethylen-tritan-triketon

---

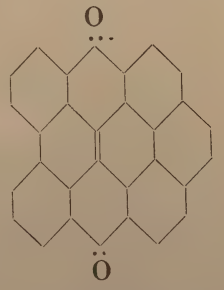
Gruppe 2:




ms-Benzo-dianthron
(Helianthron)

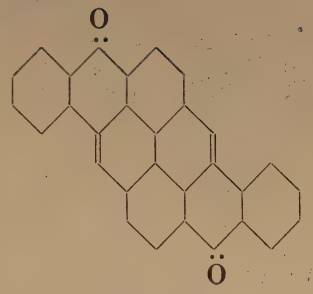



ms-Naphtho-dianthron

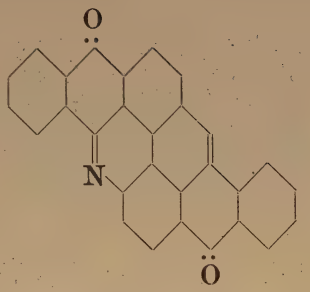



ms-Anthro-dianthron

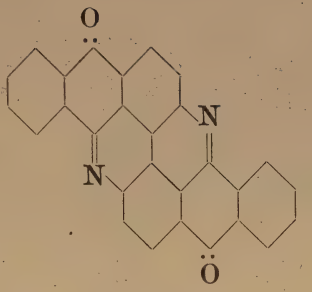
Gruppe 3:



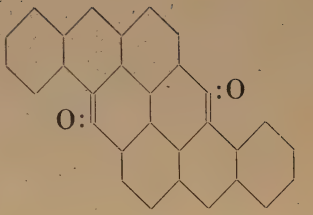
Pyranthron



Pyranthridon



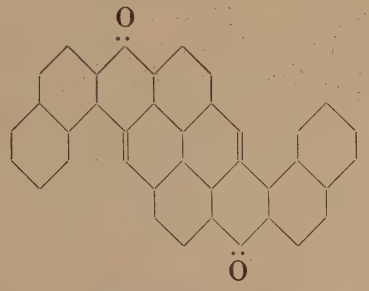
Flavanthren



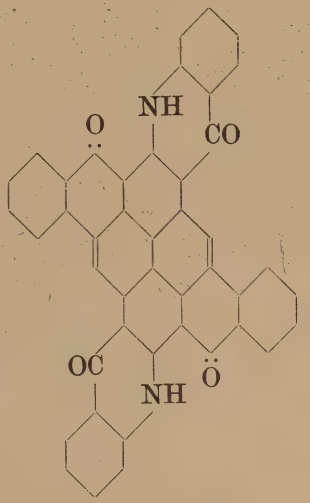
Isopyranthren

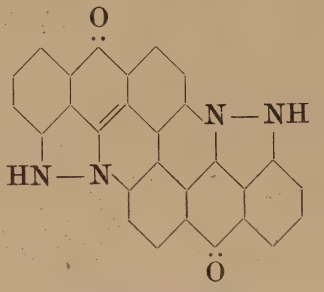
Gruppe 4:

Dibenzo-pyranthron



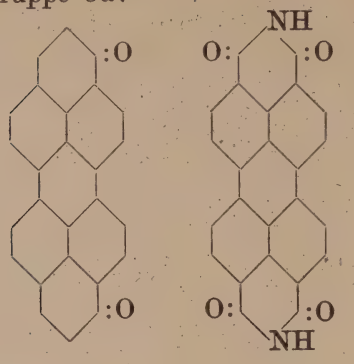
Dibenzo-pyranthron





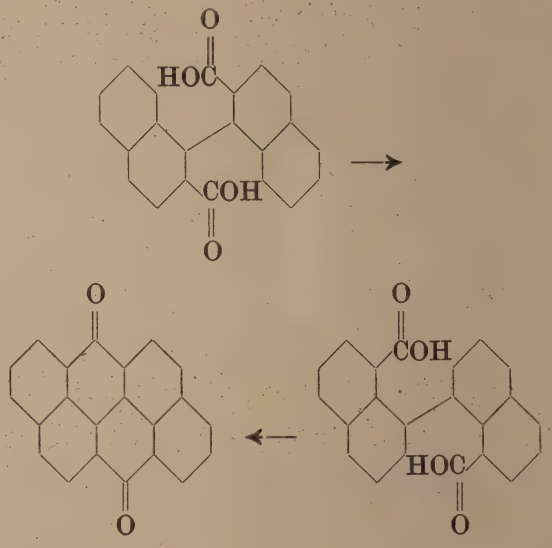
Pyrazolanthrongelb

Gruppe 5a:



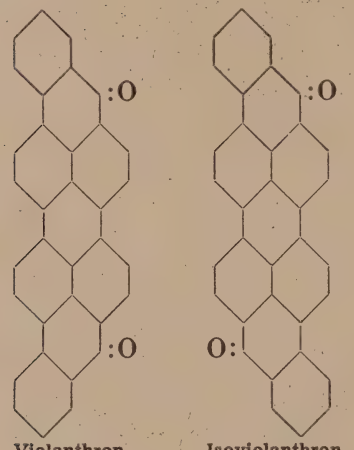
Die ersten beiden wurden durch Ringschluß *aus aromatischen Carbonsäuren* erhalten, die letztgenannte Verbindung nach Scholls Methode der *Verknüpfung aromatischer Kerne.*

Wenn zwei Anthronsysteme in der dichtesten nur denkbaren Weise ohne Vermittlung von Zwischengliedern miteinander kondensiert sind, so haben wir das interessante System des **Anthanthrons,** welches Kalb[1]) dargestellt hat. Als Ausgangsmaterial für diese Verbindung kann sowohl 1,1′-Dinaphthyl-2,2′-dicarbonsäure als 1,1-Dinaphthyl-8,8′-dicarbonsäure dienen:



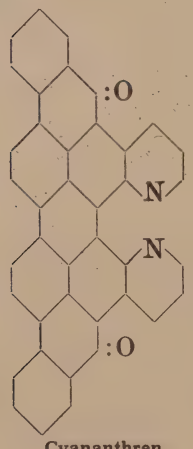
(Dies war sogar der erste Fall einer derartigen Synthese eines Benz-anthronderivates.) Als besonders geeignet erwiesen sich *saure Kondensationsmittel,* während die *Alkalischmelze* viele Nebenreaktionen zeigt. Am besten erhitzt man die *Ester* mit konzentrierter Schwefelsäure oder die *Chloride* mit Aluminiumchlorid. Im ersten Falle kann deutlich eine Zwischenstufe, vielleicht das einseitige Kondensationsprodukt, beobachtet werden.

5b:



Violanthron Isoviolanthron

5c:

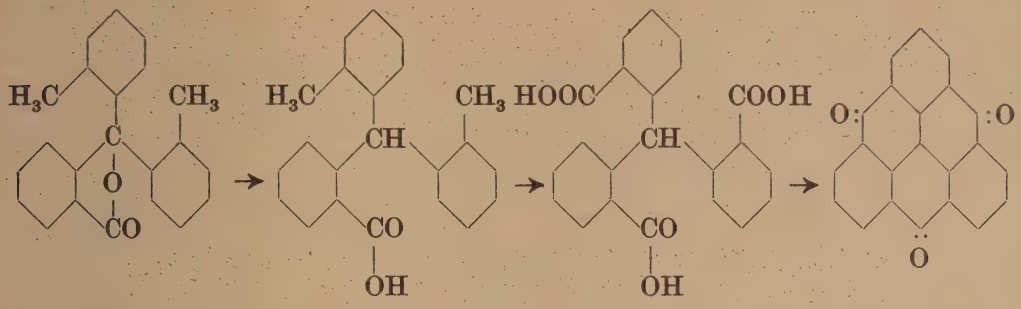


Cyananthren

Ein vollkommen symmetrisches Gebilde ist das **Trimethylen-triphenyl-methantriketon.** Es enthält drei Anthronsysteme mit teilweise gemeinsamen Kernen; im ganzen 6 Benzolkerne in der kompaktesten Form der-

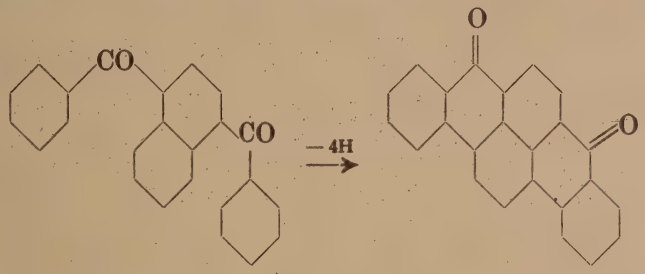
[1]) Kalb, B. 47, 1724 (1914); D.R.P. 280787 (1913); Frdl. 12, 498.

gegenseitigen Angliederung. Seine Darstellung erfolgt aus *o*-Ditolylphthalid über Ditolyl-methan-carbonsäure und Triphenylmethan-tricarbonsäure[1]):

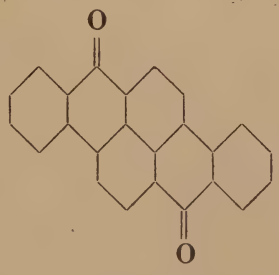


Auch hier wird entweder die *Säure* mittels konzentrierter Schwefelsäure oder das *Säurechlorid* mittels Phosphorpentachlorid kondensiert. Der dreifache Ringschluß geht überraschend leicht und quantitativ vonstatten.

Lockerer als die soeben behandelten Systeme ist **4,5,8,9-Dibenzopyrenchinon-(3,10)** gebaut. Es wurde von Scholl und Neumann[2]) nach der Aluminiumchloridmethode aus 1,4-Dibenzoyl-naphthalin dargestellt:



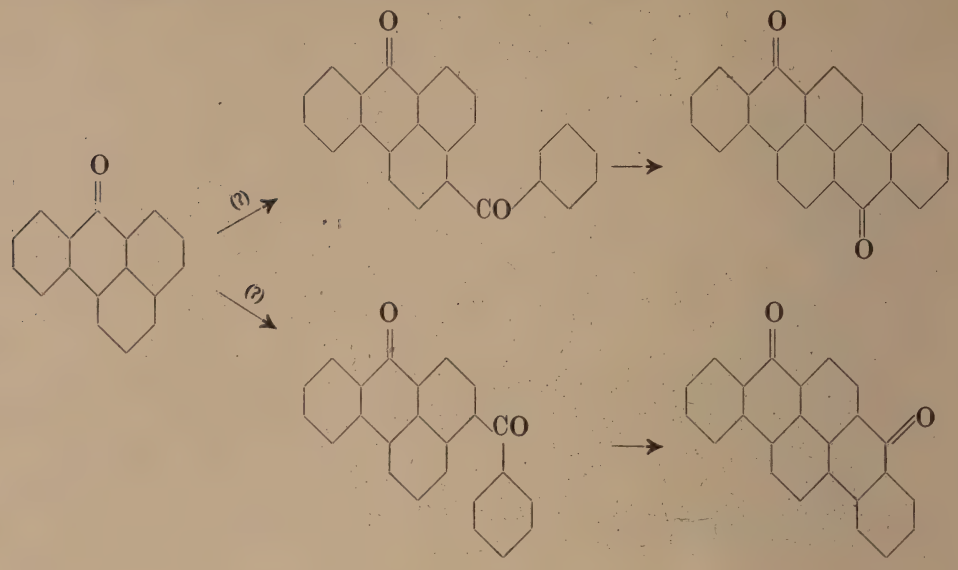
Ein isomeres Dibenzo-pyrenchinon, das **3,4,8,9-Dibenzo-pyrenchinon-(5,10):**



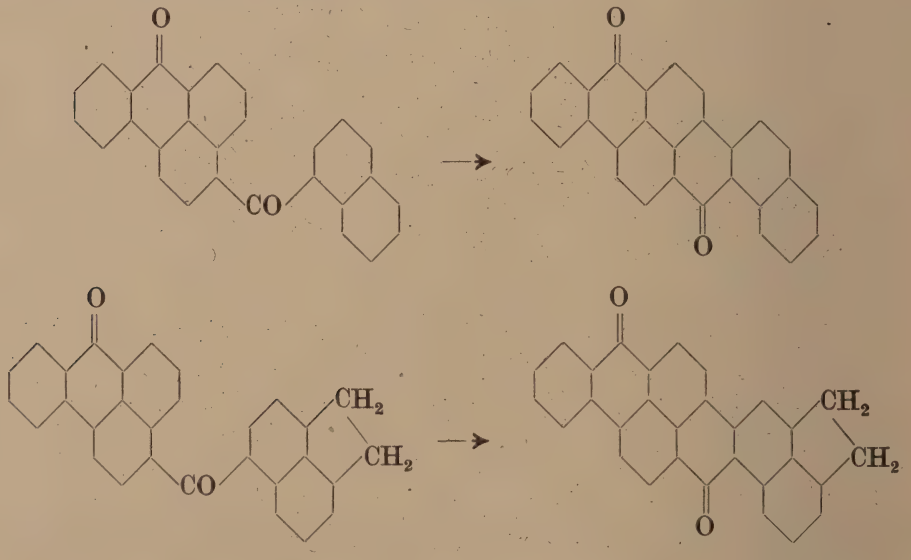
konnten Scholl und Seer aus 1,5-Dibenzoyl-naphthalin nicht darstellen. Bei längerem Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 170—190° scheint jedoch ein solches zu entstehen[3]). Um eines dieser Dibenzo-pyrenchinone, wohl das 3,4,8,9-Dibenzo-pyrenchinon-(5,10), oder auch um Gemische beider handelt es sich bei den Produkten, die aus Benzanthron und Benzoylchlorid unter

[1]) Weiß und Korczyn, M. 45, 207 (1924).
[2]) Scholl und Neumann, B. 55, 118 (1922).
[3]) I. G., D.R.P. 426710 (1923).

der Einwirkung von Aluminiumchlorid und Oxydationsmitteln (zur Bindung des Wasserstoffs) gebildet werden[1]).




Nach gleicher Methode sind dann auch Benzologe des 3,4,8,9-Dibenzopyrenchinons zugänglich, wie z. B. das nachfolgende Benzo-naphtho-pyrenchinon und das Benzo-acenaphtho-pyrenchinon[2]):

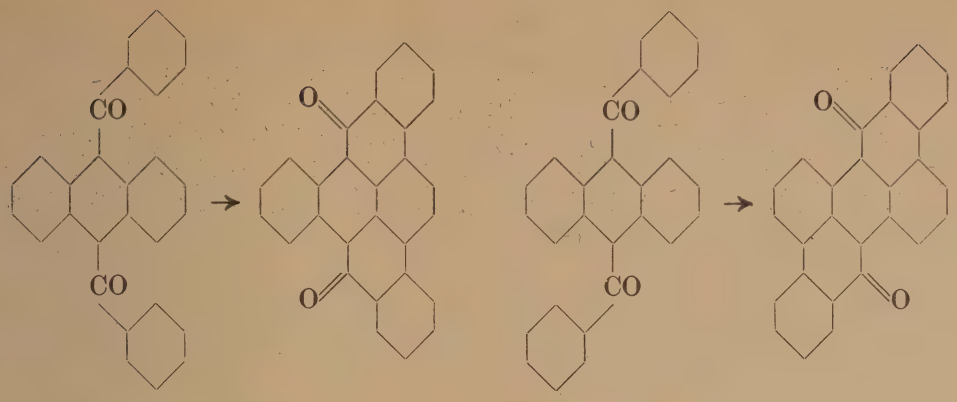



Auch mit 9,10-Dibenzoyl-anthracen scheint sich übrigens die *peri*-Kondensation durchführen zu lassen[3]). Hier wären folgende Produkte zu erwarten:

[1]) Höchst, D.R.P. 412053 (1922); 423720 (1924). — Vgl. Höchst, D.R.P. 420412 (1923); 423283 (1923). — Vgl. I. G., D.R.P. 430558 (1924); 440890 (1924).

[2]) I. G., D.R.P. 446187 (1925).

[3]) I. G., D.R.P. 430557 (1924).




**Derivate** sind in spärlicher Zahl vom Anthanthron durch direkte Substitution erhalten worden[1]). Ein *Bromderivat* bildet sich bei hoher Temperatur mit Brom; ein durch Nitrierung erhaltenes *Nitroderivat* gab bei der Reduktion ein Amino-anthanthra-hydrochinon, das durch Ferrichlorid leicht zu einem grünblau färbenden *Amino-anthanthron* oxydiert wurde.

Dibenzo-pyrenchinone wurden z. B. in Schwefelsäure unter Zusatz von Jod chloriert[2]). Hochchlorierte oder bromierte Produkte entstehen direkt, wenn die Synthese aus Benzanthron und Benzoylchlorid in Gegenwart von Halogen-Luft-Gemischen vorgenommen wird[3]).

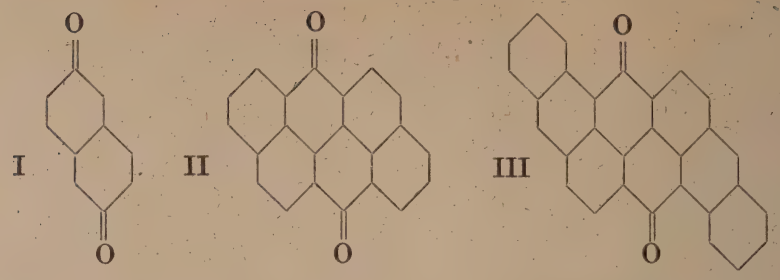
*1,6-Dioxy-3,4,8,9-dibenzo-pyrenchinon-(5,10)* erhält man in guter Ausbeute beim Verschmelzen des 1,5-Dibenzoyl-2,6-dioxy-naphthalins mit Natrium-Aluminiumchlorid bei 140—150°[4]).

**Eigenschaften.** Anthanthron ist ein ausgesprochener *Küpenfarbstoff*; es färbt Baumwolle gleich dem Pyranthron orange. 4,5,8,9-Dibenzo-pyrenchinon ist in verküptem Zustande ohne jede Affinität zur Faser, während 3,4,8,9-Dibenzo-pyrenchinon aus blauroter Küpe kräftig und sehr echt orange färbt. Rotviolett bis blau färben die Kondensationsprodukte aus 9,10-Dibenzoyl-anthracen. Am Trimethylen-triphenylmethan-triketon ist seine blaue Farbe bemerkenswert.

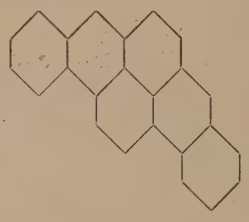
Als *Chinon* ist Anthanthron von einer Beständigkeit, die an diejenige des Anthrachinons erinnert. Dessen Beständigkeit wird jedoch noch nicht ganz erreicht, da Anthanthron durch Stannochlorid noch zur Dihydroverbindung reduziert wird. Die große Reaktionsfähigkeit des *amphi*-Naphthochinons (I) ist jedenfalls im Anthanthron (II) durch die vier kondensierten Benzolkerne aufs äußerste abgeschwächt. Noch anthrachinonähnlicher ist *amphi*-Isopyranthron (III), ein Dibenzo-anthanthron, bei dem sämtliche Chinonreagentien versagen. Dieses reagiert in nitrobenzolischer Lösung selbst bei 100° nicht mit Jodwasserstoffsäure und entwickelt mit Phenylhydrazin auch bei 200° keinen Stickstoff. Stannochlorid und konzentrierte Salzsäure reduzieren es erst beim Kochen[5]).

---

[1]) Kalb, D.R.P. 287250 (1913); Frdl. **12**, 500.
[2]) I. G. D.R.P. 430556 (1924).
[3]) I. G., D.R.P. 426711 (1924).
[4]) I. G., D.R.P. 453280 (1925).
[5]) Scholl und Tänzer, A. **433**, 166 (1923).




Dibenzo-pyrenchinon konnte durch *Zinkstaubdestillation* zu 60% in *Dibenzo-pyren*:

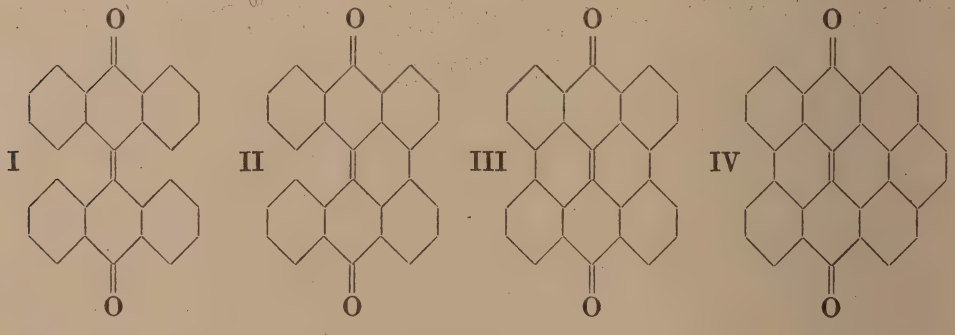


übergeführt werden. Durch *Chromsäure* wird das Chinon zu *ang.* Diphthaloylbenzol abgebaut (vgl. S. 608).

## Gruppe 2.

### ms-Benzo-dianthron und ms-Naphtho-dianthron.

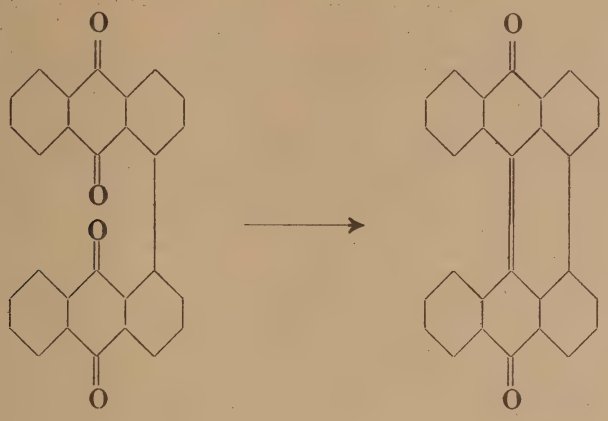
Wenn ein und derselbe Benzolkern zwei Anthronsystemen in der Weise *peri*-anelliert ist, daß die Carbonyle das chinoide System des Dianthrons (I) bilden, so haben wir das interessante System des *Helianthrons* oder *ms-Benzo-dianthrons* (II) vor uns. Ein Naphthalinsystem, in der gleichen Weise kondensiert, erzeugt *ms-Naphtho-dianthron* (III). Vielleicht kann als dritte Verbindung dieser Art bereits ein *ms-Anthro-dianthron* (IV) angereiht werden, dessen Existenz jedoch noch zweifelhaft ist:




### Darstellung.

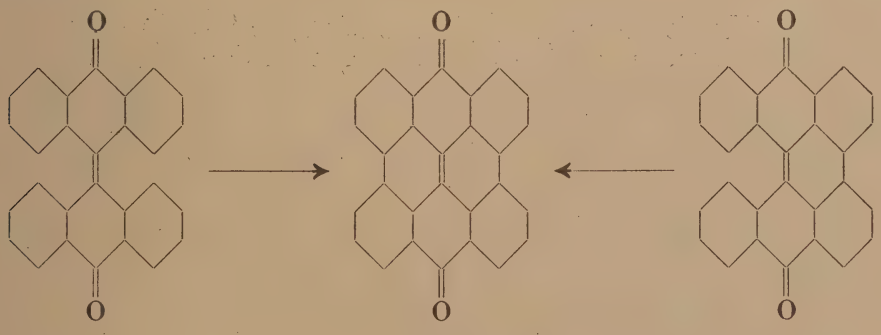
Die Bildung der Helianthrone und auch der *ms*-Naphtho-dianthrone ist durch die starke Annäherung der beiden Anthrachinonkerne im 1,1′-Dianthrachinonyl sehr begünstigt. Alle 1,1′-Dianthrachinonyle geben deshalb mit Leichtigkeit beim *Reduzieren mit Kupferpulver in konzentrierter Schwefel-*

*säure* bei 40—50° Helianthrone, was äußerlich an einem Farbenumschlag der meist gelben Lösungen nach tiefgrün kenntlich ist[1]):



Außer dem genannten kommen noch folgende Reduktionsverfahren in Frage: Zink und Eisessig bei 60—70°, Stannochlorid und alkoholische Salzsäure bei 150°, Zink und geschmolzenes Zinkchlorid bei 280—290° und alkoholisches Kali bei 200°. Die Kupfermethode ist allen überlegen.

Der weitere Schritt zum *ms*-Naphtho-dianthron, der nur eine Wasserstoffabspaltung zwischen bereits festgelagerten und stark genäherten Kohlenstoffatomen erfordert, ist ebenfalls sehr leicht getan. Es ist dazu nicht einmal Erhitzen mit *Aluminiumchlorid*[2]) nötig (Scholls Methode), sondern Helianthron geht auch durch *Oxydation* mit Bichromat und Schwefelsäure[3]) und auch wohl bei bloßem *Belichten* in organischer Lösung in *ms*-Naphtho-dianthron über. In manchen Fällen versagt jedoch die Schollsche Methode und auch die photochemische Synthese geht dann sehr schwer vonstatten. Bei der photochemischen Methode braucht man, wie es scheint, nicht unbedingt von Helianthron auszugehen, denn auch Dianthron selbst scheint im Sonnenlicht unter Luftzutritt beiderseitige Verknüpfung der Seitenkern-Paare zu erleiden[4]):



[1]) Scholl, D.R.P. 190799 (1906); Frdl. **9**, 800; 197933 (1906); Frdl. **9**, 802. — Scholl und Mansfeld, B. **43**, 1734 (1910).

[2]) Scholl und Mansfeld, B. **43**, 1734 (1910).

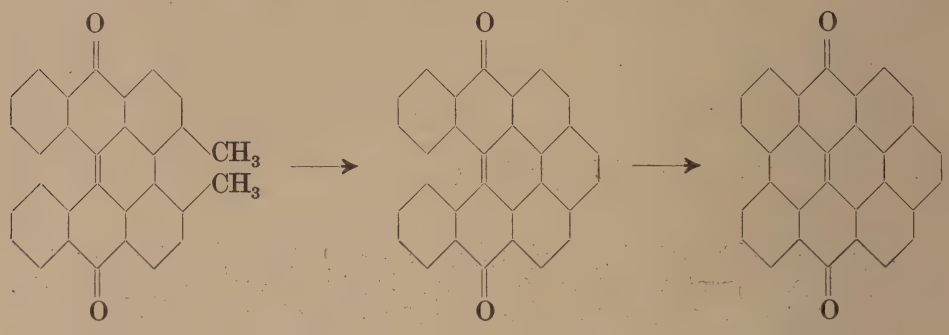
[3]) Scholl und Mansfeld, B. **43**, 1734 (1910).

[4]) Meyer, Bondy und Eckert, M. **33**, 1451 (1912).

Zu dieser Ansicht gelangen wenigstens Meyer, Bondy und Eckert auf Grund einer sorgfältigen Vergleichung ihres Präparates mit einem solchen von Scholl und Mansfeld.

Als Bildungsweise des *ms*-Naphtho-dianthrons sei noch seine Entstehung bei der Zinkstaubdestillation des 1,1′-Dianthrachinonyls erwähnt (siehe unter Reduktionsprodukte[1]).

Die Bildung von *ms*-Anthro-dianthron endlich wird in einer Patentschrift[2]) bei der Kondensation von 2,2′-Dimethyl-*ms*-benzo-dianthron zuerst mit alkalischen, dann mit sauren Mitteln angenommen:




## Derivate.

**Homologe** können nach der bewährten Schollschen Methode dargestellt werden[3]). Beachtenswert ist die hypsochrome Wirkung der Methylgruppen.

**Halogenderivate** sind besonders von Eckert und Tomaschek[4]) gewonnen worden. Nur einige der Verbindungen konnten jedoch nach der Schollschen Reduktionsmethode mittels Kupferpulvers und konzentrierter Schwefelsäure bereitet werden, da mehrere Chlor-dianthrachinonyle auf dem üblichen Wege nicht zugänglich sind. In diesen Fällen konnten die entsprechenden *Chlordianthrone* auf *lichtchemischem* Wege mit gutem Erfolge direkt in *ms*-Naphthodianthrone übergeführt werden. Die entsprechenden Helianthrone sind in diesen Fällen noch unbekannt.

Sind die für die Wasserstoffabspaltung in Frage kommenden Stellen durch Halogen besetzt, so sind die Dianthrone in Nitrobenzol oder Xylol vollkommen unempfindlich gegen Licht. Belichtet man aber in konzentrierter Schwefelsäure, so lassen sich auch solche Dianthrone in kurzer Zeit unter Chlorwasserstoff-Entwicklung in *ms*-Naphtho-dianthrone überführen.

Helianthron läßt sich auch sehr leicht durch Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid *chlorieren*, wobei das 4,5,8,4′,5′,8′-Hexachlor-helianthron entsteht, dessen Konstitution sich daraus ergibt, daß es beim Belichten in Nitrobenzol unverändert bleibt, in Schwefelsäure beim Besonnen aber sofort Chlorwasserstoff, später auch Chlor entwickelt und dann 4,5,4′,5′-Tetrachlor-

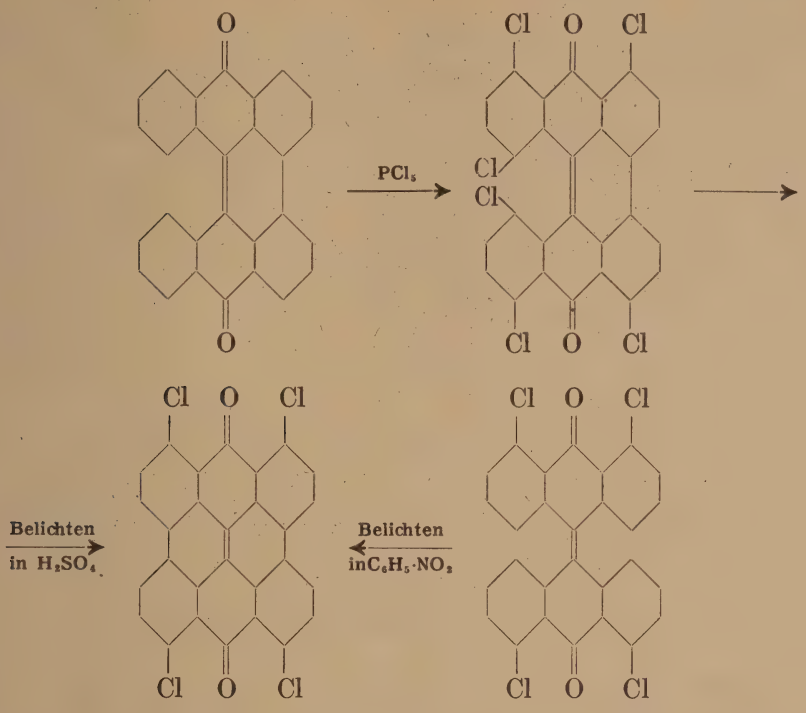
---

[1]) Scholl, B. **52**, 1829 (1919).

[2]) I. G., D.R.P. 457494 (1926); 456583 (1926).

[3]) Ullmann und Minajeff, B. **45**, 689 (1912). — Scholl und Tänzer, A. **433**, 172 (1923). [4]) Eckert und Tomaschek, M. **39**, 839 (1918).

*ms*-naphtho-dianthron liefert, das bereits aus 4,5,4′,5′-Tetrachlor-dianthron erhalten wurde[1]).




Mit *Brom* bildet Helianthron bei 100° glatt ein Tetrabromderivat[2]).

**Oxyderivate.** 4,4′-Dioxy- und 2,4,2′,4′-Tetraoxy-helianthron haben Scholl und Seer[3]) aus den entsprechenden Dianthrachinonylen gewonnen. 2,2′-Dioxy-helianthron ließ sich aus dem entsprechenden Dianthron durch Oxydation mit Kaliumferricyanid erhalten[4]). 3,4,3′,4′-Tetraoxy-helianthron konnte durch Belichten nur schwer in 3,4,3′,4′-Tetraoxy-*ms*-naphtho-dianthron übergeführt werden; die Schollsche Aluminiumchlorid-Methode versagte hier ganz[5]).

Bei der Reduktion des 2-Oxy-anthrachinons erhielten Perkin und Bradshaw[6]) zwei Nebenprodukte, von denen das eine wohl als Dioxy-helianthron aufzufassen ist, weil es auch aus dem 3,3′-Dioxy-dianthron durch Oxydation mit Permanganat entsteht[7]). Das andere Nebenprodukt dürfte das 3,3′-Dioxy-*ms*-naphtho-dianthron sein, da es sich beim Belichten des ersten Nebenproduktes bildet.

**Carbonsäuren.** Helianthron-2,2′-dicarbonsäure erhielten Scholl und Tänzer[8]) nur mittels Kupfer und Schwefelsäure aus der Dianthrachinonyl-

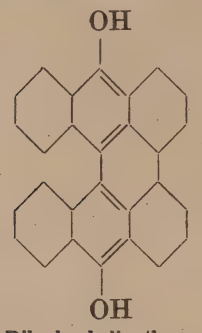
---

[1]) Eckert, B. **58**, 322 (1925).
[2]) Scholl und Mansfeld, B. **43**, 1734 (1910).
[3]) Scholl und Seer, B. **44**, 1091 (1911).
[4]) A. G. Perkin und Yoda, Soc. **127**, 1884 (1925).
[5]) Eckert und Hampel, B. **60**, 1693 (1927).
[6]) A. G. Perkin und Bradshaw, Soc. **121**, 911 (1922).
[7]) A. G. Perkin und Whattam, Soc. **121**, 297 (1922). — A. G. Perkin und Haller, Soc. **125**, 231 (1924). [8]) Scholl und Tänzer, A. **433**, 173 (1923).

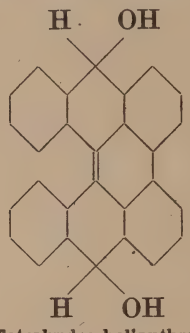
dicarbonsäure; Zinkstaub und Ammoniak erzeugen ein ganz anderes Reduktionsprodukt. Die Helianthron-dicarbonsäure geht lichtchemisch sehr leicht in die *ms*-Naphtho-dianthron-2,2'-dicarbonsäure über, und selbst Kochen mit nicht zu verdünnter *Natronlauge* genügt, um diese Umwandlung zu bewirken.

**Reduktionsprodukte.** Helianthron und *ms*-Naptho-dianthron bilden beide natürlich nur je eine Küpe; die des *ms*-Naphtho-dianthrons entsteht so schwer, daß ein nachträglicher Zusatz von Zinkstaub zum alkalischen Hydrosulfit nötig ist, um überhaupt die Reduktion einzuleiten[1]).

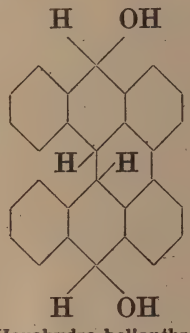
Die *Reduktion des Helianthrons* hat Potschiwauscheg[2]) untersucht. Er erhitzte mit Zinkstaub und Acetanhydrid und konnte je nach Temperatur und Reaktionsdauer drei Reduktionsprodukte erhalten:



Dihydro-helianthron



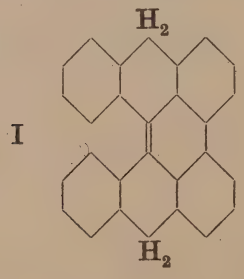
Tetrahydro-helianthron

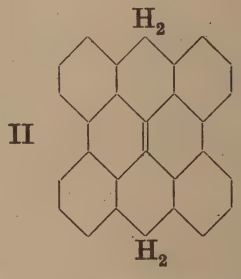


Hexahydro-helianthron

Ersteres kann auch aus der grünen Küpe des Helianthrons in Form eines Bis-*p*-brom-benzoylderivates isoliert werden[3]).

Die beiden *Stammkohlenwasserstoffe*




scheinen sehr unbeständig zu sein; sie konnten bisher nicht erhalten werden. Die Bildung des ersten konnte beim Erhitzen des Hexahydro-helianthrons erwartet werden. Es gelang jedoch nicht, selbst bei hohem Erhitzen aus dieser Verbindung Wasser abzuspalten.

Bei der *Zinkstaubdestillation* des 1,1'-Dianthrachinonyls erhielt Scholl[4]) Dianthron. Da aber aus der Zinkstaubdestillation wohl nur ein Kohlenwasserstoff hervorgehen kann, dürfte das primäre Produkt der obige Kohlenwasserstoff II gewesen sein, der sich an der Luft dann wohl zu Dianthron oxydierte. Es sei daran erinnert, daß auch Benzanthren an der Luft autoxydabel ist.

---

[1]) Scholl und Mansfeld, B. **43**, 1734 (1910).
[2]) Potschiwauscheg, B. **43**, 1746 (1910).
[3]) Scholl und Mansfeld, B. **43**, 1734 (1910).
[4]) Scholl, B. **52**, 1829 (1919).

### Eigenschaften.

Der Übergang der Dianthrachinonyle in die Helianthrone ist erklärlicherweise mit einer *Farbvertiefung* verbunden; auffällig ist aber, daß beim Übergang zu den *ms*-Naphtho-dianthronen wiederum eine *Aufhellung* stattfindet, obwohl dabei noch kompaktere Gebilde entstehen. Helianthron und *ms*-Naphtho-dianthron färben beide aus der Küpe gelb. Die Helianthronfärbungen werden von heißem Hydrosulfit wieder abgezogen; durch kurzes Bromieren erfahren sie eine Vertiefung zu flavanthrenähnlichem Goldgelb.

Die Helianthrone sind durch *tiefgrüne* Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ausgezeichnet, die *ms*-Naphtho-dianthrone und *ms*-Anthro-dianthrone durch *violette*. Methylgruppen entfalten jedoch in den Helianthronen eine deutlich *hypsochrome* Wirkung, so daß sich 2,2′-Dimethyl-helianthron mit blauer, das 4,4′-Dimethylderivat sogar nur mit violetter Farbe in Schwefelsäure löst.

Die Lösungen der Helianthrone in Schwefelsäure lassen die Fluoreszenz vermissen, welche den Benzanthronen eigen ist, was aber durch die veränderten Valenzverhältnisse — Benzanthron hat im Benzolkern zwei Doppelbindungen, Helianthron nur eine — wohl hinreichend erklärt werden kann[1]). Fluoreszierend ist wiederum die Lösung des *ms*-Naptho-dianthrons.

Die *Küpenfarbstoffe*, die aus einfachen Anthrachinonderivaten, ja auch Anthrachinon selbst, beim Behandeln mit viel Kupferpulver in konzentrierter Schwefelsäure entstehen, sind vielleicht Helianthronderivate[2]). Die Küpenfarbstoffe aus Dianthron und Dihydro-dianthron und Aluminiumchlorid dürften dem *ms*-Naphtho-dianthron nahestehen[3]). Auch *ms*-Anthro-dianthron ist ein (gelber) Küpenfarbstoff.

Vgl. *Indanthrenbraun*, S. 785.

## Gruppe 3.

### Flavanthren, Pyranthron, Isopyranthron, Pyranthridon.

### a) Darstellung.

**Flavanthren.** Zur Darstellung der Flavanthrene stehen nur zwei Methoden zur Verfügung: direkte *oxydative Verknüpfung zweier Moleküle von 2-Amino-anthrachinonen* (in der Kalischmelze oder durch saure Oxydations- und Kondensationsmittel) oder die *stufenweise Synthese* über 2,2′-Diamino-1,1′-dianthrachinonyl.

Bei der *Kalischmelze des 2-Amino-anthrachinons* wurde Flavanthren fast gleichzeitig mit Indanthren entdeckt. Wie auf S. 711 auseinandergesetzt wurde, ist das Hauptprodukt der Kalischmelze bei relativ niedrigen Temperaturen (200—300°) Indanthren, bei höheren Temperaturen (330—350°) Flavanthren[4]):

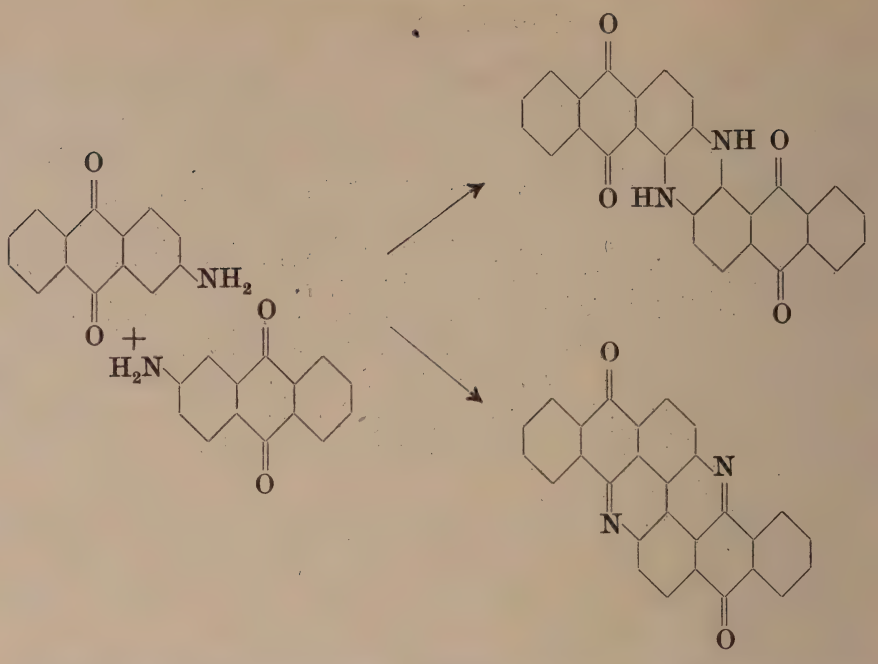
---

[1]) Scholl, M. **34**, 973 (1913).

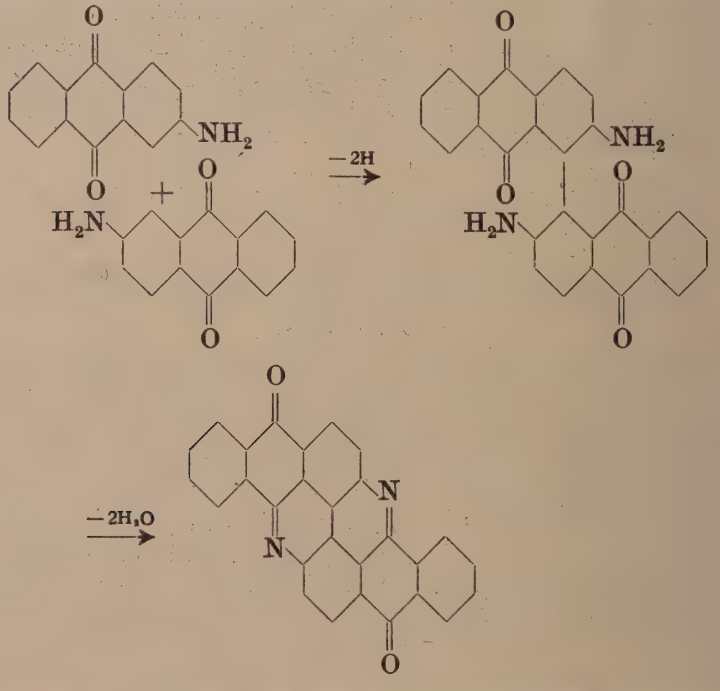
[2]) Bad., D.R.P. 190656 (1906); Frdl. **9**, 786. — Bayer, D.R.P. 203436 (1906); Frdl. **9**, 803; 205422 (1906); Frdl. **9**, 805; vgl. 194197 (1906); Frdl. **9**, 805.

[3]) Griesh.-El., D.R.P. 237751 (1910); Frdl. **10**, 690; 241631 (1910); Frdl. **10**, 689.

[4]) Bad., D.R.P. 133686 (1901); Frdl. **6**, 417.



Die Flavanthrenbildung geht vielleicht auf folgende Weise vor sich[1]):



demgemäß tritt das Flavanthren bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln in Form seines Reduktionsproduktes auf.

[1]) Scholl, B. **40**, 1693 (1907); A. **394**, 115 (1912). — Vgl. Schwenk, Ch. Z. **52**, 45 (1928).

Wie nun Indanthren auch durch *Oxydation von 2-Amino-anthrachinon mit sauren Oxydationsmitteln* erhalten werden kann, so entsteht auf demselben Wege auch Flavanthren, so daß auf diesem Wege immer Gemische der beiden resultieren[1]). Ausschließlich Flavanthren entsteht beim Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon mit *Aluminiumchlorid*[2]) oder *Antimonpentachlorid*[3]). Nur bei letzterem Kondensationsmittel darf jedoch Nitrobenzol als Verdünnungsmittel angewandt werden; zusammen mit Aluminiumchlorid führt seine Verwendung nicht zu Flavanthren, sondern zu Küpenfarbstoffen unbekannter Natur[4]). Bei weitem die beste Darstellungsmethode für Flavanthren ist die Antimonpentachloridmethode; sie liefert ca. 30% Ausbeute.

Die *stufenweise Synthese*, die allein zum Strukturbeweis führen kann, hat Scholl[5]) ausgeführt. 2,2′-Diamino-1,1′-dianthrachinonyl, die unmittelbare Vorstufe des Flavanthrens festzuhalten, gelingt nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln[6]). Erhitzt man nämlich 1-Brom-2-benzalamino-anthrachinon mit Kupferpulver, so entsteht zunächst 2,2′-Bis-benzalamino-1,1′-dianthrachinonyl, aus dem nur durch Hydrolyse mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur 2,2′-Diamino-1,1′-dianthrachinonyl zu erhalten ist. Dieses geht jedoch sehr leicht in Flavanthren über, sowohl beim Erhitzen für sich als mit Lösungsmitteln, besonders leicht mit konzentrierter Schwefelsäure. Auch bei der Verküpung entsteht sofort die blaue Flavanthrenküpe.

Alle anderen Flavanthrensynthesen haben bisher nur über die nicht faßbare Zwischenstufe des Diaminokörpers hinweg zum Flavanthren geführt, weil unter den jeweiligen Versuchsbedingungen das Diamin schon unbeständig war. Dies war bei der ersten derartigen Flavanthrensynthese der Fall; hier wurde 2,2′-Dimethyl-1,1′-dianthrachinonyl zur Dicarbonsäure oxydiert, diese in das Diamid verwandelt, bei dessen Abbau nach Hofmann sofort Flavanthren entstand[7]). Erhitzt man 2,2′-Dioxy-1,1′-dianthrachinonyl mit Ammoniak im Rohr, so bildet sich gleichfalls Flavanthren[8]) (das isomere 3,3′-Dioxy-2,2′-dianthrachinonyl gibt kein flavanthrenartiges Produkt). Unter den Nitrierungsprodukten des 1,1′-Dianthrachinonyls muß sich ein 2,2′-Dinitroderivat befinden, denn Scholl[9]) wies nach, daß das Nitrierungsprodukt bei der Reduktion Flavanthren, allerdings in sehr geringer Menge, gibt. Kopetschni[10]) stellte später 2,2′-Dinitro-1,1′-dianthrachinonyl in reinerer Form dar und konnte seine direkte Überführbarkeit in Flavanthren bei der Verküpung bestätigen.

Die bisher ausgeführten stufenweisen Synthesen des Flavanthrens sind also folgende:

---

[1]) Bad. D.R.P. 139633 (1901); Frdl. 7, 227; 141355 (1901); Frdl. 7, 227; vgl. 211383 (1908); Frdl. 9, 791.

[2]) Bad., D.R.P. 136015 (1901); Frdl. 6, 417.

[3]) Bad., D.R.P. 138119 (1902); Frdl. 7, 228. — Scholl, B. 40, 1694 (1907).

[4]) Bad., D.R.P. 206464 (1907); Frdl. 9, 790.

[5]) Scholl, B. 40, 1691 (1907).

[6]) Scholl und Dischendorfer, B. 51, 452 (1918).

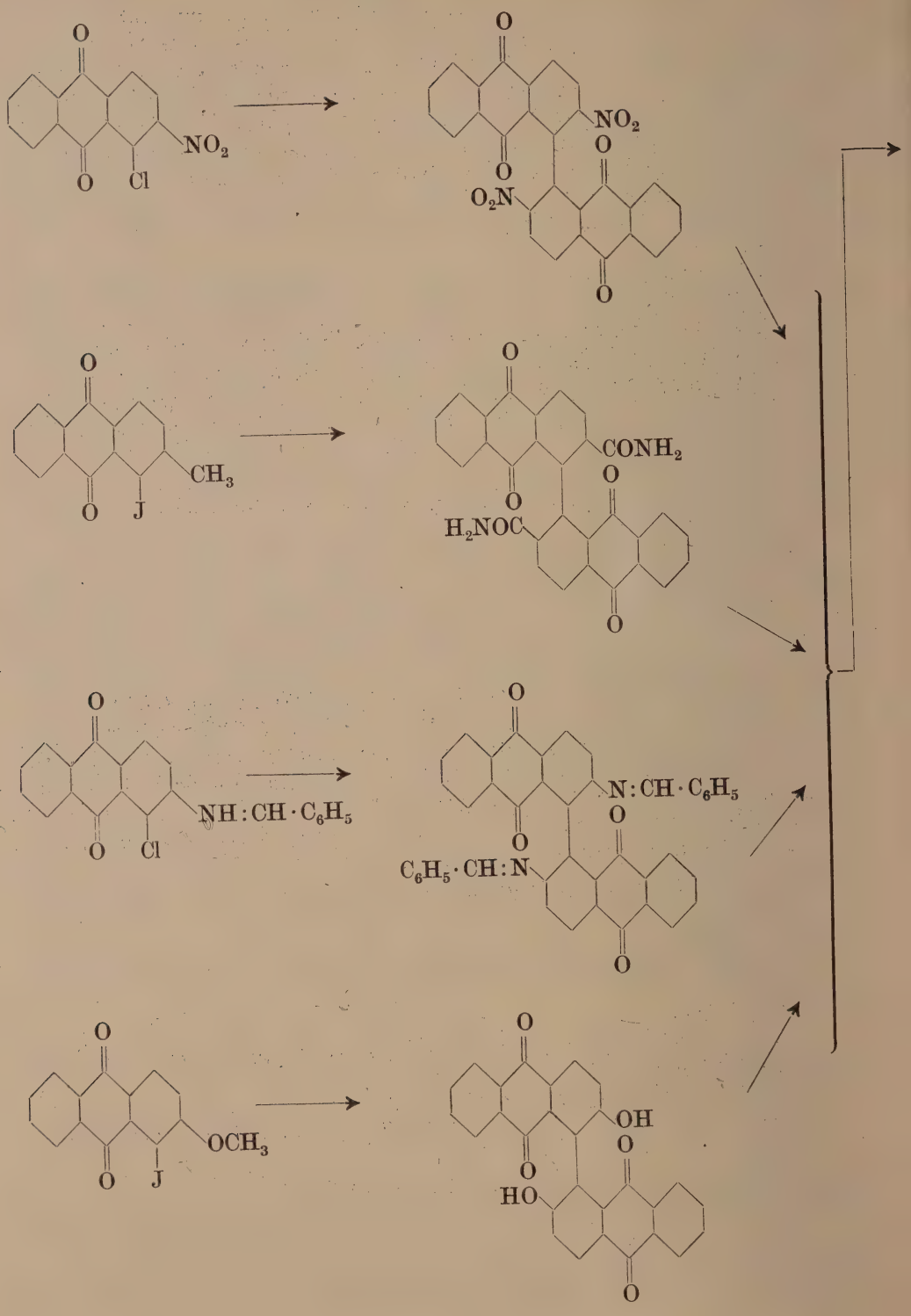
[7]) Scholl, B. 40, 1691 (1907).

[8]) Benesch, M. 32, 447 (1911).

[9]) Scholl und Mansfeld, B. 43, 1734 (1910).

[10]) Kopetschni, D.R.P. 363930 (1914); Frdl. 14, 850.

**Schema 19: Die stufenweisen Synthesen**

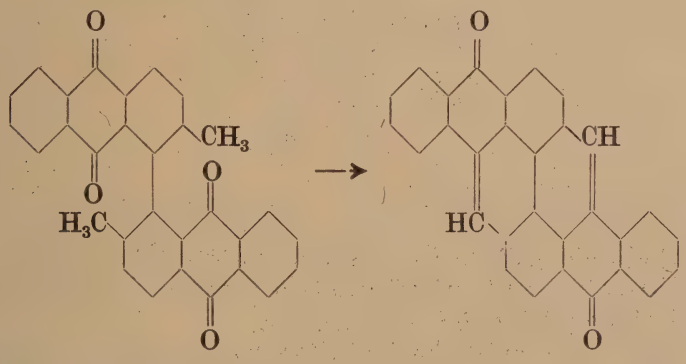


**des Flavanthrens.**

---

**Pyranthron.** Zum Pyranthron führen zwei prinzipiell verschiedene Wege: die *intramolekulare Kondensation gewisser o,o'-Biderivate des 1,1'-Dianthrachinonyls* (Methylderivate, Aldehyde) und die intramolekulare *Verknüpfung von Benzolkernen im Dibenzoyl-pyren* nach Scholls Methode.

Für die erstgenannte Synthese kommt vor allem das *2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl* in Betracht. Die Abspaltung zweier Moleküle Wasser und damit die Überführung in Pyranthron:

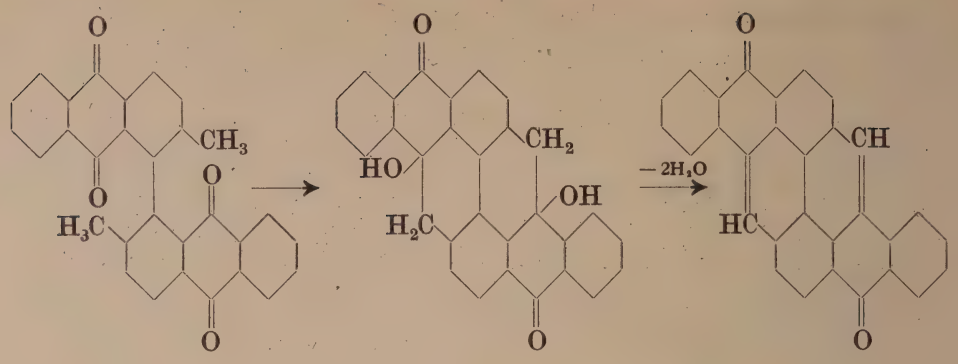


kann auf verschiedene Weise bewirkt werden[1]): durch Erhitzen für sich auf 350—380°, mit Wasser auf 230—250°, mit Zinkchlorid auf 280°, mit Ätzkali und Natriumacetat auf 240° oder mit äthylalkoholischem Kali auf 140—145°. Die letzte Methode ist die empfehlenswerteste; das Pyranthron wird dabei infolge der Reduktionswirkung des alkoholischen Kalis als purpurrote Küpe mit schwarzrotem Niederschlag des Küpensalzes erhalten.

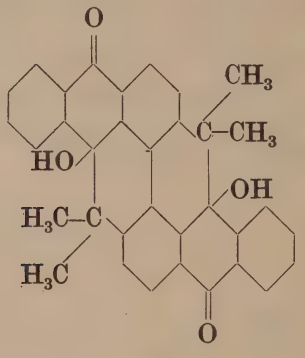
Was den *Mechanismus der Pyranthronbildung* betrifft, so war zunächst die Annahme sehr naheliegend, daß sich die beiden Ringe durch eine Art Aldolkondensation schlössen und das aldolartige Produkt darauf unter Wasserabspaltung in Pyranthron überging:

---

[1]) Scholl, B. **43**, 346 (1910). — Bad., D.R.P. 175067 (1905); Frdl. **8**, 356; 212019 (1908); Frdl. **9**, 797; 287270 (1913); Frdl. **12**, 431.



Dann mußten aber die *o,o'*-Diäthyl-, Dipropyl- und Di*iso*propylderivate des 1,1'-Dianthrachinonyls sämtlich mindestens ein aldolartiges Produkt geben können, das freilich bei dem Isopropylderivat zu keiner Wasserabspaltung befähigt sein konnte:



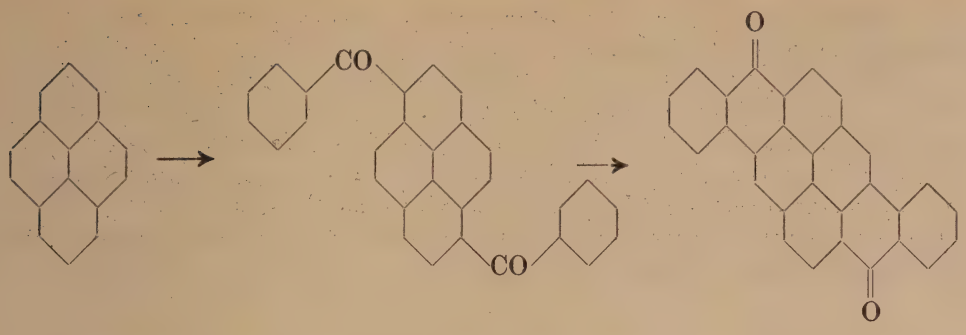
Da aber nach Scholls[1]) Befund zwar die Diäthyl- und Dipropylverbindung Pyranthrone geben, die Diisopropylverbindung überhaupt kein Kondensationsprodukt, so ist damit der Verlauf der Synthese durch direkte Wasserabspaltung sichergestellt.

Sehr leicht geht auch der *1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dialdehyd* durch Reduktion z. B. mit Hydrosulfit in Pyranthron über; er ist deshalb zur Erzeugung von Pyranthronfärbungen auf der Faser vorgeschlagen worden[2]). Geht man von Ketonen an Stelle des Aldehydes aus, so werden *Bz-Bz'-Diarylpyranthrone* erhalten[3]).

Die *Aluminiumchlorid-Methode* Scholls[4]) führt vom Pyren zum Pyranthron. Behandelt man nämlich Pyren in Schwefelkohlenstoff mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid, so entstehen Mono-, Di- und Tribenzoylpyren, von denen sich das Dibenzoyl-pyren durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 160° zu Pyranthron weiterkondensieren läßt:

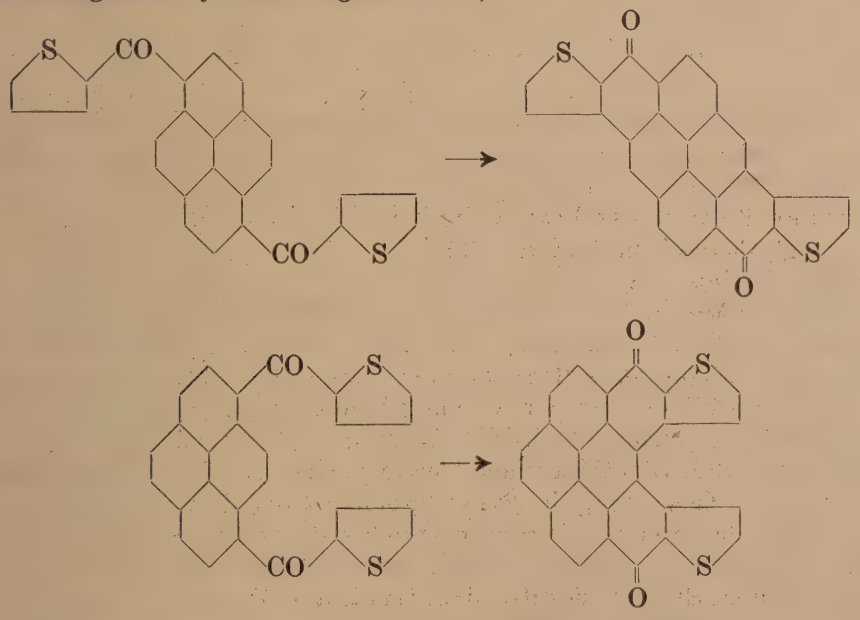
---

[1]) Scholl, Potschiwauscheg und Lenko, M. **32**, 687 (1911).
[2]) Bad., D.R.P. 238980 (1910); Frdl. **10**, 688.
[3]) Bad., D.R.P. 278424 (1913); Frdl. **12**, 501.
[4]) Scholl, D.R.P. 239671 (1910); Frdl. **10**, 682. — Scholl und Seer, A. **394**, 111 (1912); M. **33**, 1 (1912).




Tribenzoyl-pyren ließ sich nur zu Benzoyl-pyranthron kondensieren; die an sich als möglich erscheinende Verknüpfung des dritten Paares von Benzolkernen gelang nicht.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß Scholl und Seer auch zwei aus α-Thienyl-carbonsäurechlorid und Pyren erhaltene Ketone mittels Aluminiumchlorid zu zwei Anthracenderivaten kondensiert haben, von denen das eine ganz analog dem Pyranthron gebaut ist[1]):

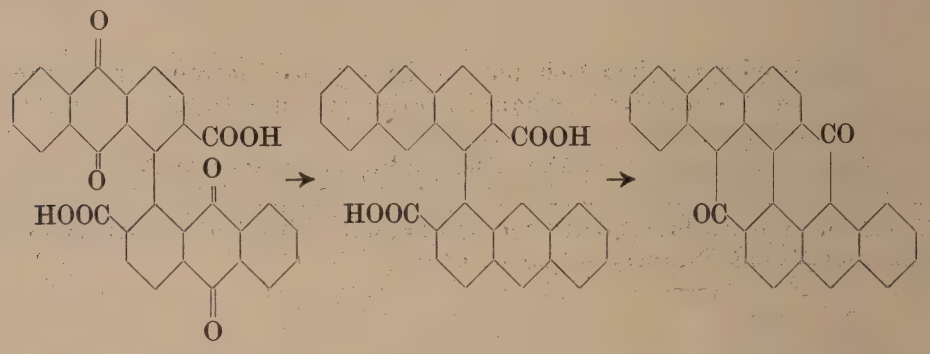



Der ersten Verbindung haben sie den Namen *Pyrthiophanthron* gegeben, abgeleitet von Thiophanthren (I) und 3,4-Benz-thiophanthron (II):

[1]) Scholl und Seer, A. **394**, 111 (1912); M. **33**, 1 (1912).

Dieser Körper (kein Anthracenderivat) ließ sich genau entsprechend dem Benzanthron synthetisieren, ebenso sein O-Analogon.

***amphi*-Isopyranthron.** Aus 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'dicarbonsäure entsteht bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak ausnahmsweise kein Helianthronderivat, sondern *1,1-Dianthryl-2,2'-dicarbonsäure*, welche durch Erhitzen für sich, mit Zinkchlorid oder besser mit Phosphorpentoxyd in *amphi*-Isopyranthron übergeführt werden kann[1]). Sehr glatt, nämlich schon bei Zimmertemperatur verläuft der Ringschluß beim Behandeln des Säurechlorides mit Aluminiumchlorid:




Da auch Pyranthron leicht zur 1,1'Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure abgebaut werden kann, und da ferner eine Überführung des Isopyranthrons in Pyranthron über das Dihydro-pyranthren möglich ist, existiert ein vollkommener Kreisprozeß zwischen Pyranthron und seinem Isomeren (vgl. das Schema auf S. 762).

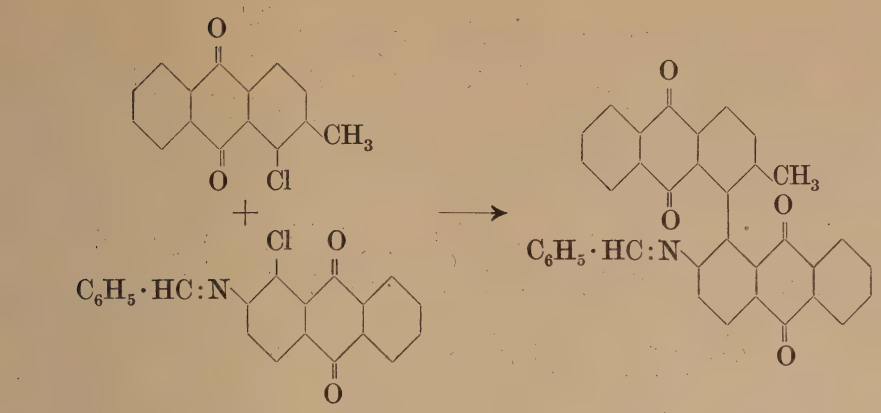
**Pyranthridon.** Bei der Darstellung des Pyranthridons galt es, eine Pyranthronsynthese auf der einen Seite mit einer Flavanthrensynthese auf der anderen Seite zu vereinigen. Als Scholl[2]) zu diesem Zweck 2-Methyl-1-chlor-anthrachinon und 2-Benzalamino-1-chlor-anthrachinon zusammen mit Kupferpulver erhitzte, war von vornherein mit dem Entstehen mindestens dreier Produkte zu rechnen (vgl. das Schema unten). Wie sich zeigte, entstehen tatsächlich die drei Dianthrachinonylderivate, sind jedoch nicht voneinander zu trennen. Die Gewinnung des Pyranthridons ist nur dem Umstande zu verdanken, daß sich unter den Verseifungsprodukten dieses Gemisches eine Verbindung befand, die infolge günstiger Löslichkeitsverhältnisse abgetrennt werden konnte. Es war dies die unmittelbare Vorstufe zum Pyranthridon, das 5-Methyl-3,4-phthaloyl-8(CO)9-benzoylen-phenanthridin (I), welches in Pyranthridon (II) auf ganz ähnliche Weise wie 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl in Pyranthron übergeführt werden kann, nämlich durch Erhitzen für sich oder mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit alkoholischem Kali. Das letzte Verfahren empfiehlt sich am meisten, wennschon auch die anderen fast quantitative Ausbeuten liefern.

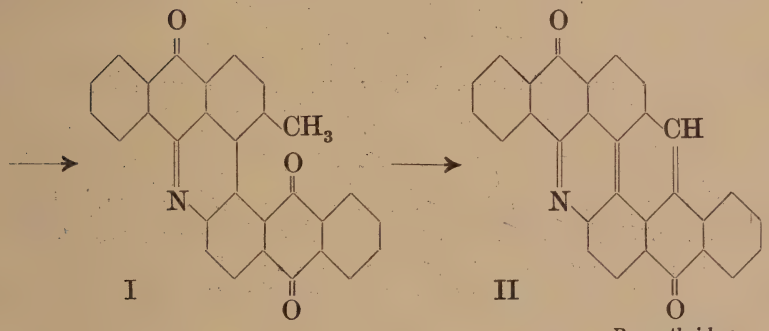
Der Verlauf der Kondensation stellt sich im ganzen also folgendermaßen dar:

---

[1]) Scholl und Tänzer, A. **433**, 177 (1923).

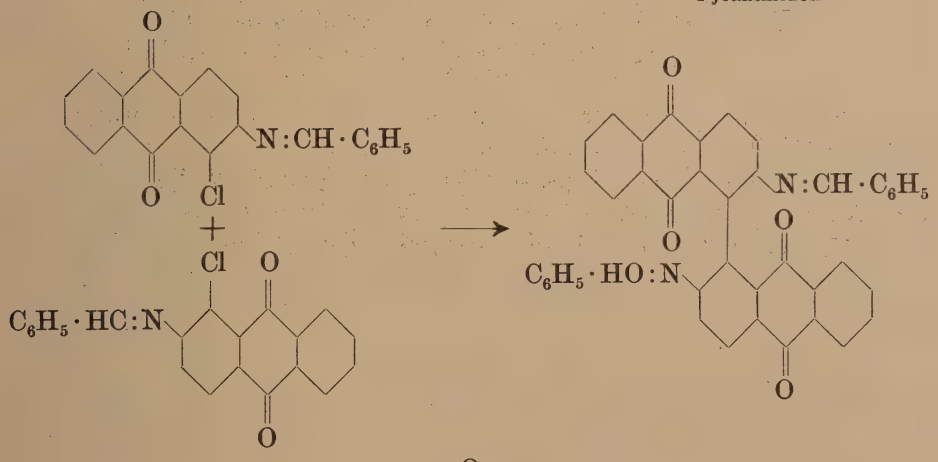
[2]) Scholl, D.R.P. 307399 (1916); Frdl. **13**, 418. — Scholl und Dischendorfer, B. **51**, 441 (1918).

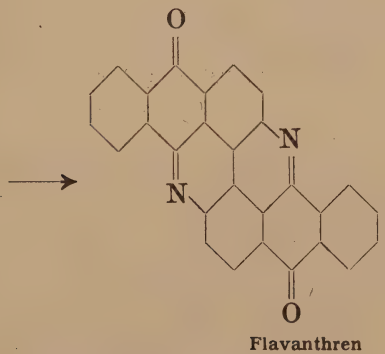




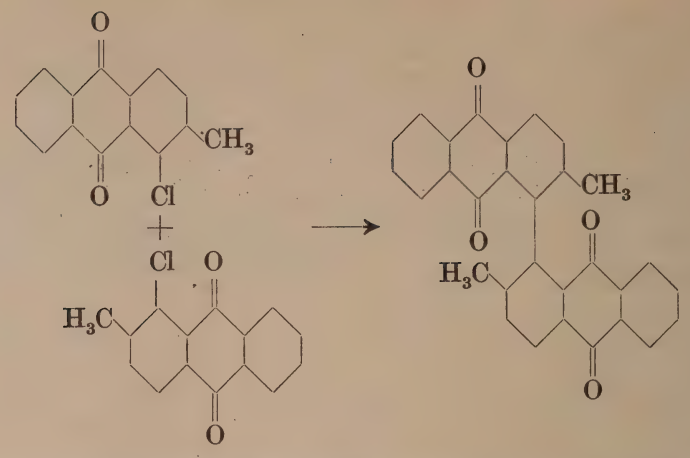
I II

Pyranthridon





Flavanthren



Eine andere Pyranthridonsynthese ist nicht bekannt geworden.

### b) Derivate.

**Homologe** sind besonders vom *Pyranthron* bekannt geworden, und zwar hier nicht nur im Anthrachinonkern substituierte[1]), sondern auch *Bz*-Derivate. Die letzteren interessieren besonders wegen der Verschiebung der Nuance. Sie wurden von Scholl und Schülern[2]) aus 2,2′-Diäthyl- und 2,2′-Di-*n*-propyl-1,1′-dianthrachinonyl durch Kalischmelze erhalten. Diese erfordert aber beträchtlich höhere Temperaturen als bei der Darstellung des Pyranthrons selbst. Das Di-isopropylderivat ist auf diese Weise nicht zu einem Pyranthronhomologen zu kondensieren.

*Bz,Bz*′-Diaryl-pyranthrone sind aus 2,2′-Bis-aroyl-1,1′-dianthrachinonyl durch Reduktion dargestellt worden[3]).

**Halogenderivate** des *Pyranthrons* hat man teils durch *Synthese* aus Halogen-methyl-anthrachinonen[4]), teils durch *Halogenierung* des Pyranthrons[5]) erhalten. Für diesen Zweck ist Chlor oder Sulfurylchlorid in Nitrobenzol brauchbar. Mit Brom in siedendem Nitrobenzol behandelt gibt Pyranthron ein Dibromderivat, mit unverdünntem Brom unter Druck sogar Tri- und Tetraderivat.

Von *Halogen-flavanthrenen* ist besonders das 3,3′-Dibromderivat aus 1,3-Dibrom-2-amino-anthrachinon leicht zugänglich[6]). Die Aminogruppe wird zunächst durch Einführung des Benzylidenrestes geschützt. Dasselbe 3,3′-Dibrom-flavanthren wird auch aus 2-Amino-3-brom-anthrachinon durch Kochen mit Antimonpentachlorid in Nitrobenzol erhalten, also auf bedeutend kürzerem Wege als nach der ersten Methode, dafür freilich in wesentlich schlechterer Ausbeute[7]).

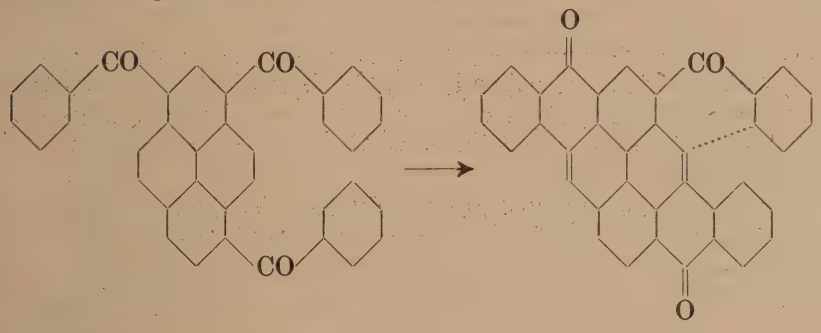
---

[1]) Scholl, B. **43**, 353 (1910). — Bad., D.R.P. 175067 (1905); Frdl. **8**, 356.
[2]) Scholl, Potschiwauscheg und Lenko, M. **32**, 687 (1911).
[3]) Bad., D.R.P. 278424 (1913); Frdl. **12**, 501.
[4]) Bad., D.R.P. 211927 (1908); Frdl. **9**, 796.
[5]) Bad., D.R.P. 186596 (1906); Frdl. **9**, 798.
[6]) Ullmann und Junghans, A. **399**, 332 (1913). — Ullmann, D.R.P. 248999 (1911); Frdl. **11**, 708. — Vgl. Bayer, D.R.P. 172733 (1904); Frdl. **8**, 354.
[7]) Ullmann und Junghans, A. **399**, 332 (1913).

**Nitro- und Amino-Derivate.** *Flavanthren* wird selbst von rauchender Salpetersäure (D: 1,52) auch beim Sieden nur langsam angegriffen. Nach achtstündigem Kochen waren mindestens drei Körper entstanden, von denen sich der schwerstlösliche als ein Dinitro-dinitroso-dioxy-flavanthren erwies[1]). Die Nitrogruppen waren durch Kochen mit Anilin leicht auszutauschen; das bei der Reduktion des Nitrokörpers entstehende Tetraamino-dioxy-flavanthren färbte schwarzblau.

*Pyranthron* ist mit Salpeterschwefelsäure nitriert worden; bei der Reduktion entstand ein blauviolett färbendes Aminoderivat[2]). Im wesentlichen ein Mononitroderivat soll bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure in Nitrobenzol entstehen. Das Amin färbt grün[3]).

**Ketone.** Von diesen ist nur ein 3-Benzoyl-pyranthron zu erwähnen, das durch *peri*-Kondensation aus Tribenzoyl-pyren erhalten wurde, aber keiner Weiterkondensation zu einem Benzoylen-pyranthron (im Sinne der punktierten Linie) fähig war[4]):

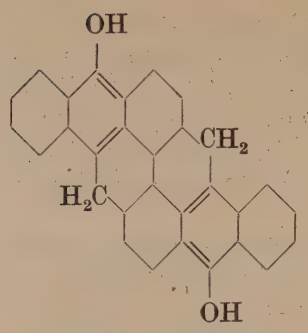



**Reduktionsprodukte** (vgl. das Schema auf S. 760). Die Reduktionsprodukte dieser Gruppe hat wiederum Scholl untersucht, am eingehendsten die des Flavanthrens. Von diesem sind bisher 7 (die Hydratformen mitgezählt 11) Reduktionsprodukte bekannt geworden. Demgegenüber kennt man vom Pyranthron und *amphi*-Isopyranthron zusammen nur 5, vomPyranthridon sogar nur 2 solcher Produkte. Als *Reduktionsmittel* dienten wieder die für diese Zweck angezeigten: alkalisches Hydrosulfit, Zink und Natronlauge, Jodwasserstoff und die Zinkstaubdestillation.

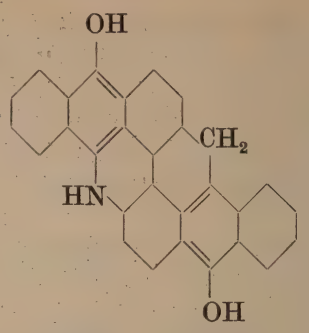
Bei der *Verküpung* verhalten sich die vier Verbindungen etwas verschieden. *Flavanthren*[5]) und *amphi-Isopyranthron*[6]) bilden wie Indanthren zwei Küpen, *Pyranthron*[7]) und *Pyranthridon*[8]) nur je eine Küpe. Wie die Acylierung mit *p*-Brom-benzoylchlorid[9]) lehrt; entstehen in den beiden letzten Fällen sofort Tetrahydroderivate; beide Anthronkerne werden also gleichzeitig angegriffen:

---

[1]) Holdermann und Scholl, B. **43**, 340 (1910).
[2]) Bayer, D.R.P. 220580 (1909); Frdl. **9**, 800.
[3]) Bad., D.R.P. 268504 (1912); Frdl. **11**, 711.
[4]) Scholl und Seer, A. **394**, 111 (1912); M. **33**, 1 (1912).
[5]) Scholl, B. **41**, 2304 (1908).
[6]) Scholl und Tänzer, A. **433**, 167 (1923).
[7]) Scholl, B. **43**, 346 (1910).
[8]) Scholl und Dischendorfer, B. **51**, 441 (1918).
[9]) Potschiwauscheg, B. **43**, 1748 (1910).



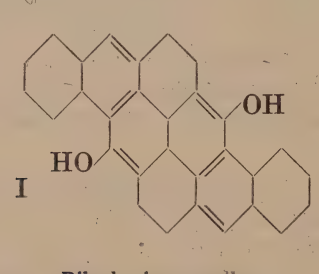

Tetrahydro-pyranthron



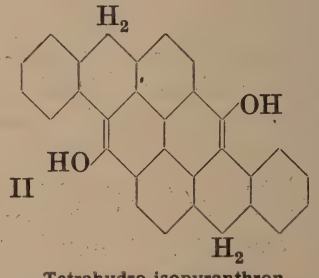

Tetrahydro-pyranthridon

Nun gibt *Pyranthron* in der Kälte zwar eine etwas anders gefärbte Küpe als in der Wärme; kalt bereitet ist sie gelbstichig kirschrot und erst in der Hitze fuchsinrot. Scholl[1]) hat aber nachgewiesen, daß auch die erste Küpe genau wie die zweite ein Bis-*p*-brombenzoylderivat gibt, daß der Farbunterschied also nicht auf dem Vorhandensein eines Dihydro-pyranthrons beruhen kann. Nach Scholl ist die abweichende Farbe der kalten Küpe vielmehr durch kolloid gelöstes Pyranthron bedingt, das, wahrscheinlich in Form einer Adsorptionsverbindung mit dem Küpensalz, der Einwirkung von Hydrosulfit zunächst widersteht.

*amphi-Isopyranthron* gibt mit alkalischem Hydrosulfit bei gewöhnlicher Temperatur eine blaue Küpe, bei 80—90° über die blaue Küpe eine grüne. In der ersten ist ein Dihydroisopyranthron enthalten, in der zweiten ein Tetrahydroderivat. Wie die Acylierung mit *p*-Brom-benzoylchlorid aber lehrt, sind in beiden Körpern zwei Hydroxylgruppen vorhanden; die Reduktion hat also nicht unsymmetrisch stattgefunden, sondern es wurde zunächst ein *amphi-Dioxy-pyranthren* (I), sodann ein *amphi-Dioxy-dihydro-pyranthren* (II) gebildet:




Dihydro-isopyranthron
*amphi*-Dioxy-pyranthron

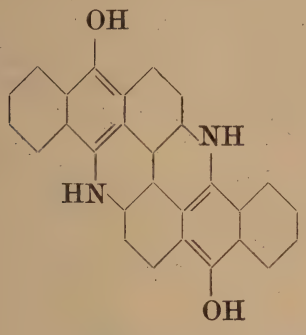



Tetrahydro-isopyranthron
*amphi*-Dioxy-dihydro-pyranthren

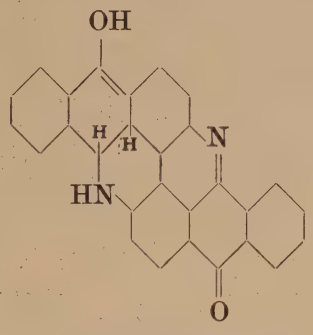
Beim *Flavanthren* ist dagegen die stufenweise Reduktion der beiden Anthronkerne sichergestellt. Bei 60—70° entsteht zunächst eine sehr luftempfindliche *blaue Küpe*, welche *Dihydroflavanthren* in Form eines Hydrates enthält. Über die Vorstufe dieser blauen Küpe hinweg entsteht eine noch empfindlichere *braune Küpe* bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge unter einer Wasserstoffatmosphäre; in dieser Küpe ist *Tetrahydroflavanthren*, gleichfalls in Form eines Hydrates enthalten.

[1]) Scholl, B. 44, 1448 (1911).

Diese Verbindungen und alle weiteren, bei denen die Reduktion ausschließlich an den Ringcarbonylen und am Stickstoff erfolgt ist, hat Scholl *α-Verbindungen* genannt; es existieren nämlich noch andere Reduktionsprodukte, die im Gegensatz zu den ersteren einen Teil des Wasserstoffes an die Äthylenbindung einer Enamingruppierung addiert enthalten. Diese Körper sind von Scholl *β-Verbindungen* genannt worden. Aus der Gegenüberstellung zweier solcher Verbindungen geht ihre strukturelle Verschiedenheit ohne weiteres hervor:

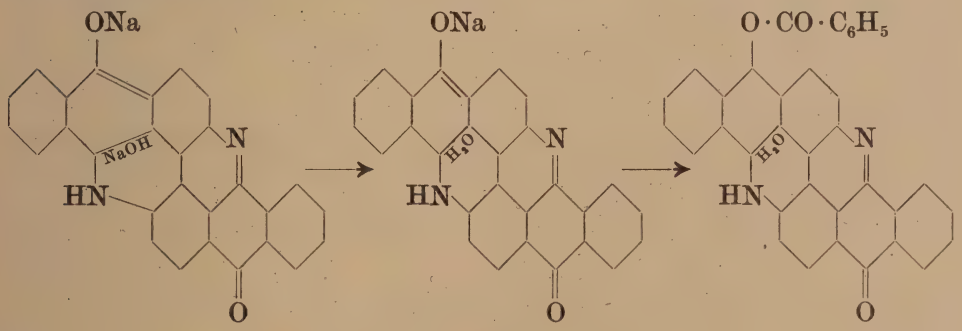



α-Tetrahydro-flavanthren




β-Tetrahydro-flavanthren

Alle α-Verbindungen bilden Hydrate von großer Beständigkeit, die ihr Wasser erst bei Temperaturen zwischen 150 und 200° verlieren und dann in die sehr ähnlichen wasserfreien Formen übergehen. Das Wassermolekül ist nach Scholl an die Enamin-Doppelbindung addiert anzunehmen, da Flavanthren selbst kein Wasser addiert. An Stelle des Wassers kann auch ein Molekül Natriumhydroxyd addiert werden (vergleichsweise sei erwähnt, daß auch Indigo und Anthrachinon-azin Natriumhydroxyd addieren). In Lösung ist dieses Natrium aber so gut wie völlig hydrolytisch abgespalten, denn die Dinatriumverbindung des Dihydroflavanthrenhydrates gibt in alkalischer Lösung (blaue Küpe) mit Benzoylchlorid nur ein (alkaliunlösliches) Monobenzoylderivat:



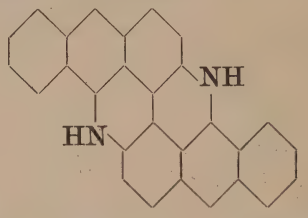

Solche Hydrate sind also in den oben beschriebenen zwei Küpen des Flavanthrens, der blauen und der braunen, enthalten. Auch eine dritte, *rote Küpe* (mit braunem Niederschlag), die aus der braunen durch weitere Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge auf dem siedenden Wasserbad entsteht, liefert beim Ansäuern das in ihr enthaltene *α-Hexahydro-flavanthren*[1]) in Form

[1]) Scholl und Neovius, B. 41, 2534 (1908).

eines Hydrates, und schließlich werden bei noch weiter getriebener Reduktion der roten Küpe mit Zinkstaub und Natonlauge *Flavanthrinol* und *Flavanthrin* als Hydrate erhalten. Flavanthren bildet also 5 Reduktionsstufen der α-Reihe, sämtlich zunächst in hydratisierter Form. Eine dieser Verbindungen, das α-Tetrahydro-flavanthren konnte wegen zu großer Zersetzlichkeit nicht isoliert werden. Die übrigen vier, in freier Form bekannten Verbindungen gehen durch starkes Erhitzen sämtlich in die wasserfreien Formen über.

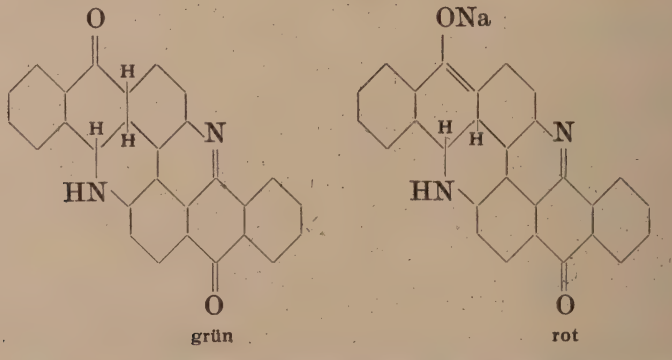
Von den Verbindungen der β-Reihe entsteht die erste, *β-Tetrahydro-flavanthren* aus Flavanthren durch Reduktion mit Jodwasserstoff (D : 1,7) und Phosphor bei ca. 170°. Sie gibt bei weiterer Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge unter Wasserstoff eine *gelbe Küpe* von außerordentlicher Unbeständigkeit, die wohl ein *β-Hexahydro-flavanthren* enthält.

Die Stammverbindung, *Flavanthrin*




ist bisher das letzte Reduktionsprodukt des Flavanthrens. Es kann auch direkt aus Flavanthren durch Zinkstaubdestillation gewonnen werden, besser aber noch durch Reduktion mit Zinkstaub und Acetanhydrid[1]). Sein Hydrat entsteht außer auf dem oben geschilderten Wege auch direkt aus Flavanthren, wenn dieses mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphor auf 210° erhitzt wird.

Ein Teil der beschriebenen Verbindungen sollte in *Keto- und Enolform* existieren können, und in der Tat deutet ein beträchtlicher Farbenwechsel beim Übergang in die Salzform auf eine Enolisierung bei diesem Vorgang, bzw. auf eine Ketisierung beim Ausfällen der freien Verbindungen durch Säuren[2]). Sehr auffällig ist dieser Farbenumschlag beim β-Tetrahydro-flavanthren:

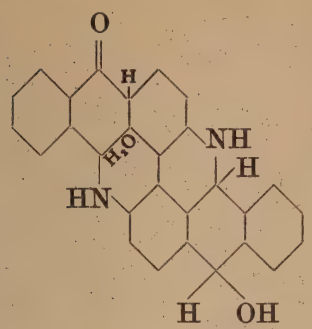



grün rot

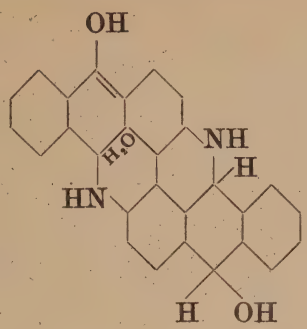
Deutlich auf Isomerisierung weisen aber auch noch die Farben der freien Verbindungen und der alkalischen Lösungen beim α-Hexahydro-flavanthren und seinem Hydrat:

---

[1]) Scholl, B. **41**, 2328 (1908).
[2]) Scholl und Neovius, B. **41**, 2525 (1908).

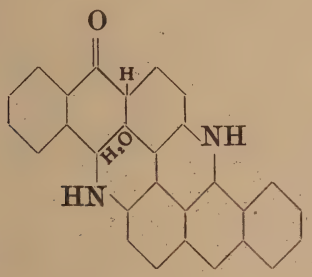


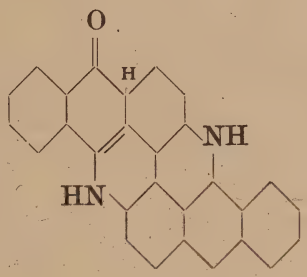
blau



rot

und beim Flavanthrinol und seinem Hydrat. In diesem Fall ist auch aus dem Umstand, daß Salzbildung nur mittels alkoholischen Kalis erfolgt, der Schluß zu ziehen, daß die freien hydratischen und nichthydratischen Verbindungen der Ketoform entsprechen:

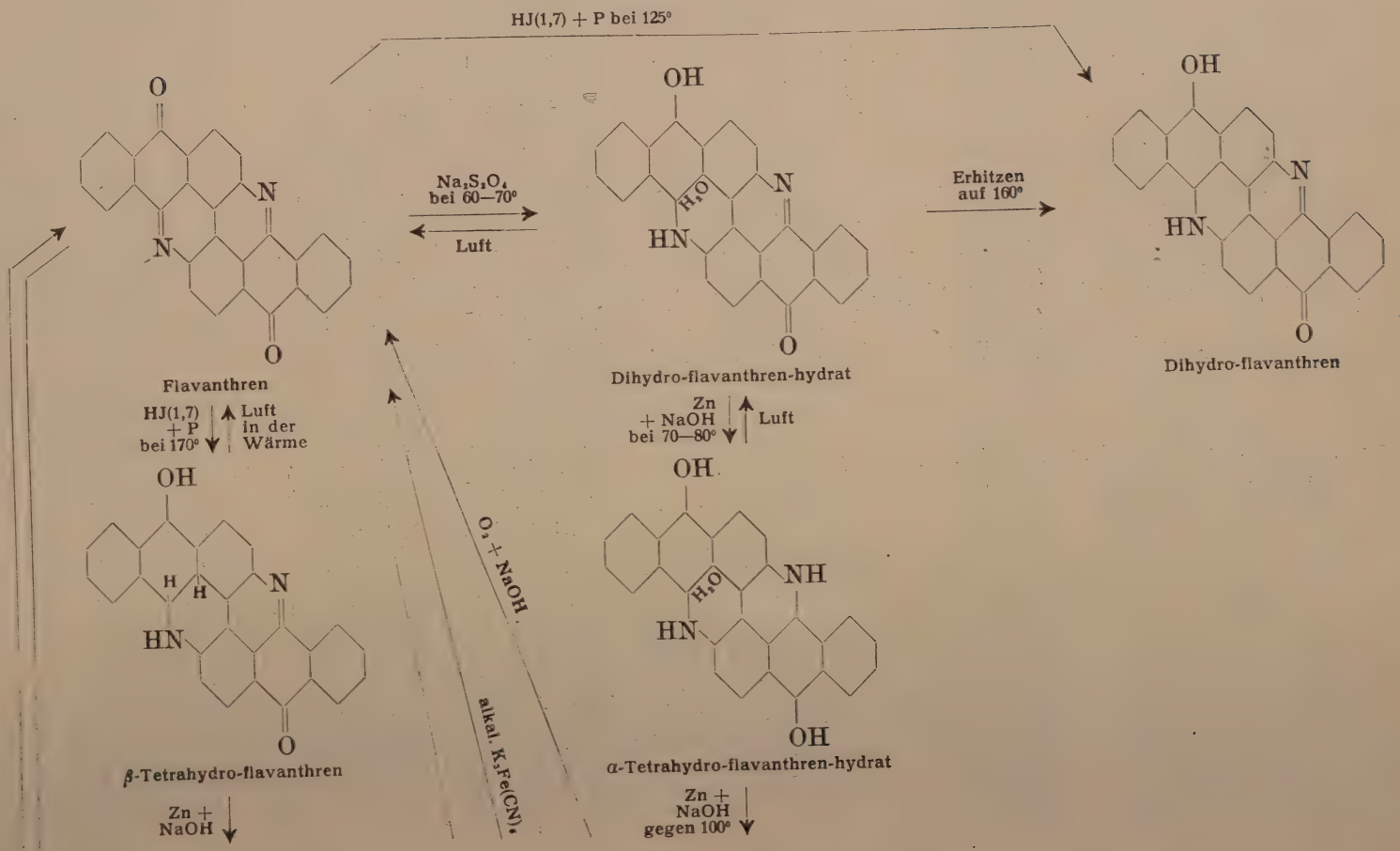


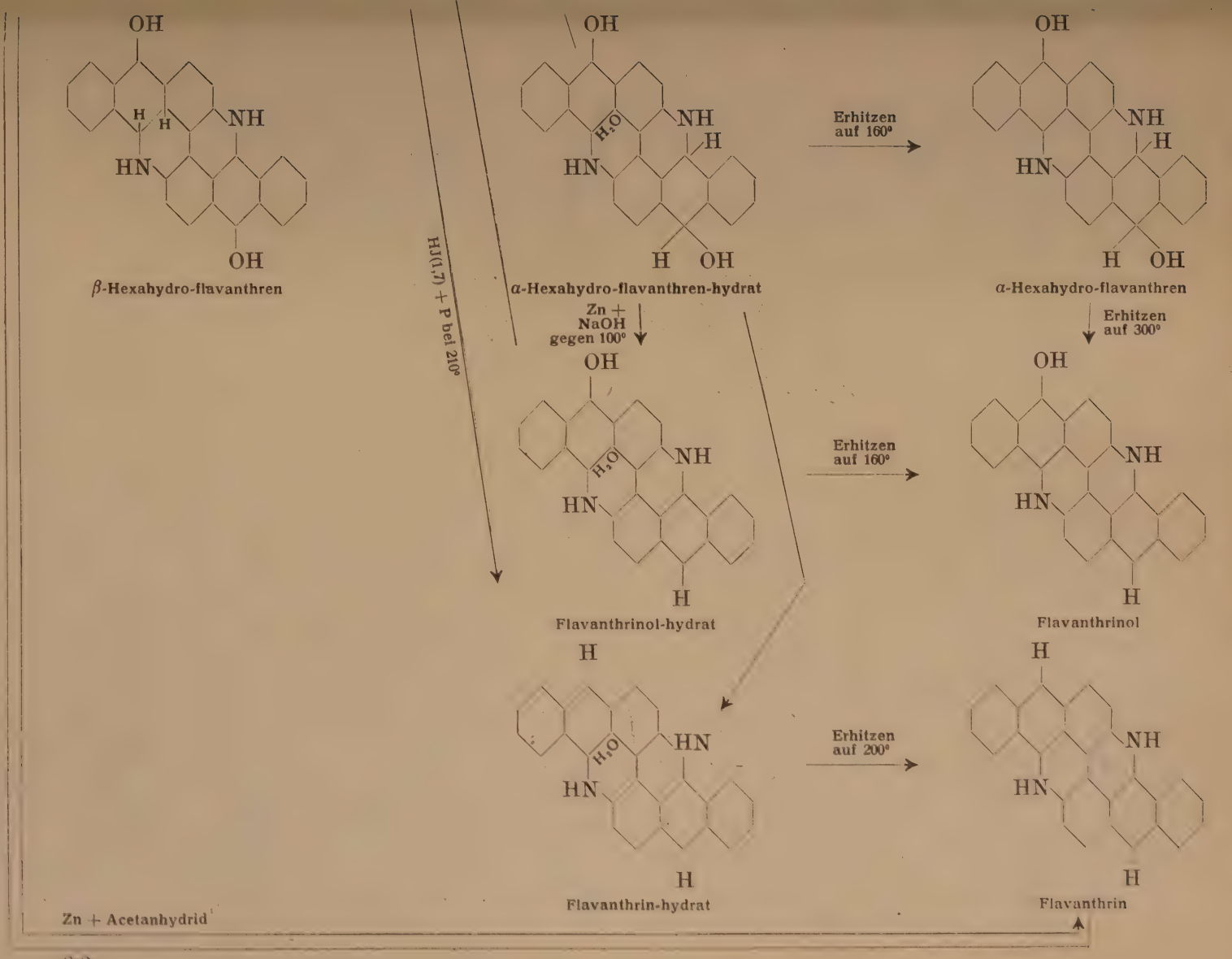




Die *Beständigkeit der Reduktionsprodukte des Flavanthrens* ist außerordentlich verschieden, sie wächst im allgemeinen, je weiter man sich vom Flavanthren entfernt. *Vollkommen luftbeständig* sind Flavanthrin und sein Hydrat (sie werden jedoch von Kaliumbichromat ohne weiteres zu Flavanthren oxydiert); überraschend beständig ist auch $\beta$-Tetrahydro-flavanthren (jahrelang bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig) und $\alpha$-Hexahydro-flavanthren-hydrat. Letzteres ist bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig und wird selbst in alkalischer Lösung durch Sauerstoff erst im Laufe mehrerer Tage zu Flavanthren oxydiert. Gar nicht oxydierbar durch Sauerstoff in alkalischer Lösung selbst bei Wasserbadtemperatur ist Flavanthrinolhydrat; dieses ist aber durch Ferricyankalium leicht in Flavanthren überzuführen.

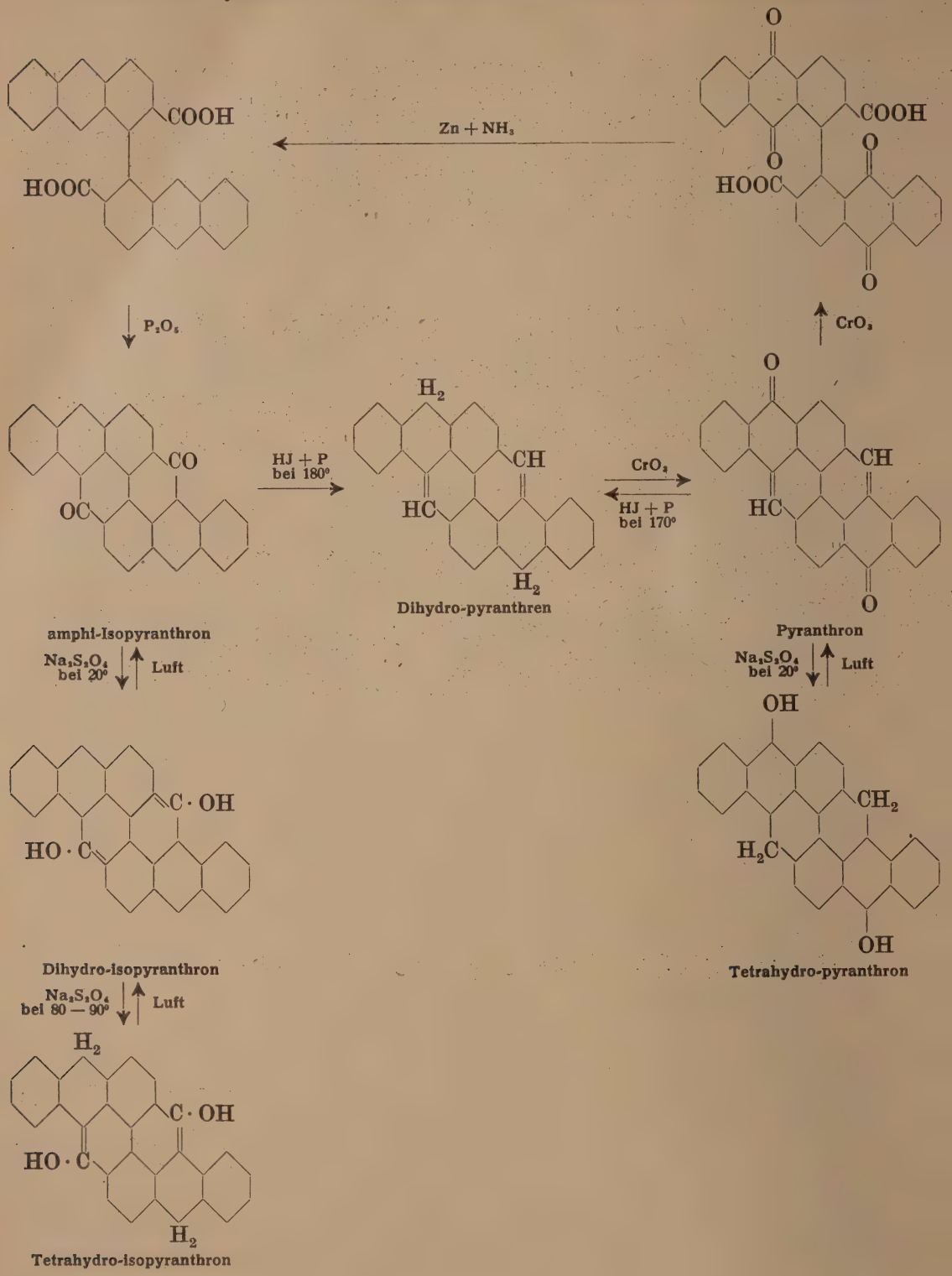
Auf der anderen Seite sind als *besonders unbeständig* zu nennen: $\alpha$-Tetrahydro-flavanthren und $\beta$-Hexahydro-flavanthren, zwei in ihrer Konstitution sehr ähnliche Verbindungen, die sich nur durch das Mehr zweier an die Enamindoppelbindung addierter Wasserstoffatome unterscheiden. Beide konnten wegen ihrer Labilität in freiem Zustande gar nicht isoliert werden. Mäßige Haltbarkeit innerhalb der von Küpenprodukten zu erwartenden Grenzen zeigt Dihydro-flavanthren-hydrat. Wenn es auch mit Wasser oder Alkohol an der Luft sofort Flavanthren bildet, so ist es doch in trockenem Zustande verhältnismäßig luftbeständig. Viel stabiler ist die wasserfreie Form.

**Schema 24: Die Reduktion des Flavanthrens.**

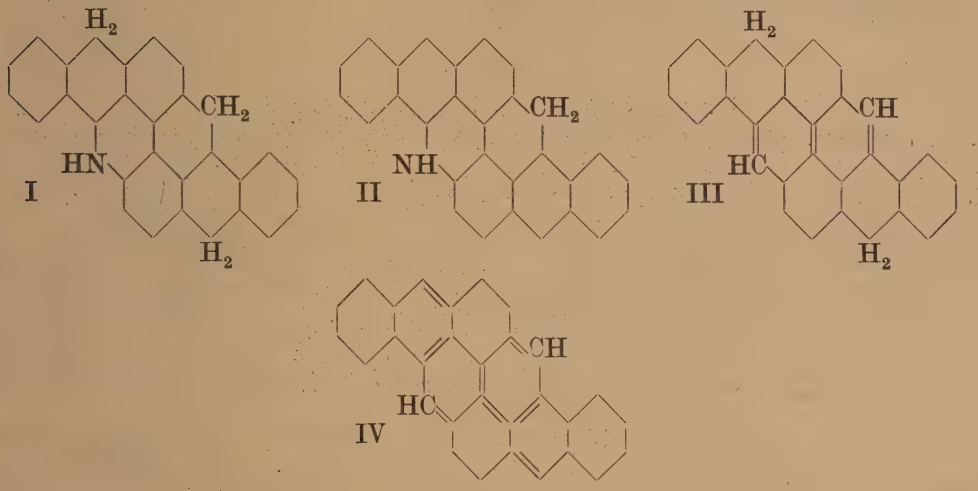



β-Hexahydro-flavanthren
HJ(1,7) + P bei 210°
α-Hexahydro-flavanthren-hydrat
Erhitzen auf 160°
α-Hexahydro-flavanthren
Zn + NaOH gegen 100°
Erhitzen auf 300°
Flavanthrinol-hydrat
Erhitzen auf 160°
Flavanthrinol
Flavanthrin-hydrat
Erhitzen auf 200°
Flavanthrin
Zn + Acetanhydrid
CrO3

**Schema 24: Synthese und Reduktion des Pyranthrons und Isopyranthrons.**



Für *Pyranthron*[1]), *Isopyranthron*[2]) und *Pyranthridon*[3]) bleiben außer den schon erwähnten Verküpungsprodukten noch die *Stammverbindungen* zu erwähnen, die mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor aus den Ketonen erhalten werden. *Pyranthridin* tritt dabei zunächst in Form einer Dihydroverbindung (I) auf, die jedoch durch Erhitzen mit Kupfer leicht zum Pyranthridin (II) dehydriert werden kann. Die mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in der Hitze aus Pyranthron und Isopyranthron erhältlichen Verbindungen sind identisch; der Körper ist zweckmäßig als *Dihydro-pyranthren* (III) zu bezeichnen, Pyranthren (IV) ist noch unbekannt. Da Dihydro-pyranthren von Chromsäure zu Pyranthron oxydiert wird, kann Isopyranthron auf dem Wege über den Kohlenwasserstoff in Pyranthron übergeführt werden (vgl. S. 762).




### c) Eigenschaften.

Flavanthren, Pyranthridon und Pyranthron sind äußerst stabile Körper. Pyranthridon z. B. schmilzt noch nicht bei 500° und ist trotz seiner hohen Molekulargröße sublimierbar. Pyranthron ist aber mit Chromsäure ziemlich leicht zu 1,1'Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure abzubauen. Alle drei *färben aus der Küpe* in schönen lebhaften Tönen von größter Echtheit, am tiefsten Pyranthron (orange), nur gelb das Flavanthren, orangegelb das Pyranthridon, im Tone aber bedeutend näher dem Pyranthron als dem Flavanthren. *amphi*-Isopyranthron färbt nur fliederfarben.

Unter normalen Bedingungen ist das Gelb der *Flavanthrenfärbungen* durchaus beständig, bei intensiver Belichtung kann jedoch die Baumwollfaser eine so starke Reduktionswirkung entfalten, daß die Färbungen durch Bildung von Dihydro-flavanthren grün werden[4]); sie nehmen jedoch dann im Dunkeln wieder die rein gelbe Farbe an.

Bei den *Pyranthronfärbungen* ist als bemerkenswerte Erscheinung hervorzuheben, daß die nicht geseiften Färbungen dauernd ein röteres Orange auf-

[1]) Scholl, B. **43**, 346 (1910).
[2]) Scholl und Tänzer, A. **433**, 177 (1923).
[3]) Scholl und Dischendorfer, B. **51**, 441 (1918).
[4]) Scholl, B. **40**, 1692 (1907).

weisen als die kochend geseiften oder gelinde oxydierten[1]). Der dunkle Ton im ersten Falle scheint durch Dihydro-pyranthron in pseudoacider Form verursacht zu sein, das seine Beständigkeit dem Umstande verdankt, daß es als Adsorptionsverbindung mit der Faser vorliegt.

Auch einige *Reduktionsprodukte des Flavanthrens* geben selbständige Färbungen. α-Hexahydro-flavanthren-hydrat[2]) färbt Baumwolle in alkalischer Lösung fuchsinrot. Dieser Ton ist aber nur in Gegenwart von Alkali beständig; verdünnte Salzsäure bewirkt Umschlag nach Grünblau (Chlorhydrat), und beim Auswaschen gehen beide Töne durch Hydrolyse in Violett über. Flavanthrinol-hydrat[3]) färbt aus wäßrig-alkoholisch-alkalischer Lösung Baumwolle violettrot. Mit verdünnter Salzsäure wird die Färbung grün und beim Wässern werden beide Färbungen blau.

Tabelle 69.

**Verbindungen der Pyranthrongruppe.**

| | Farbe | Farbe der Lösung in $H_2SO_4$ | Farbe der Küpe | Färbung auf Baumwolle | Autor |
|---|---|---|---|---|---|
| Flavanthren | braungelb | tief orangegelb | blau | gelb | Bad., D.R.P. 133686 Scholl, B. 40, 1694 |
| Pyranthridon | orange | fuchsinrot | violettblau | orangegelb | Scholl u. Dischendorfer, B. 51, 441 |
| Pyranthron | rotbraun | blau | purpurrot | orangerot | Scholl, B. 43, 350 |
| Isopyranthron | grauviolett | rotviolett | blau u. grün | grauviolett | Scholl u. Tänzer, A 433, 178 |
| Bz,Bz'-Dimethyl-pyranthron | braun | violett | violett | bräunlichgelb | Scholl, Potschiwauscheg u. Lenko, M 32, 687 |
| Bz,Bz'-Diäthyl-pyranthron | gelbbraun | blau | tiefrotviolett | heller als Pyranthron | Scholl, Potschiwauscheg u. Lenko, M 32, 687 |
| Bz,Bz'-Diphenyl-pyranthron | rötlichgelb | rötlichblau | rotviolett | gelb | Bad., D.R.P. 278424 |
| 4,4'-Dimethyl-pyranthron | orangerot | — | purpurrot | goldgelb | Scholl, B. 43, 353 |
| 6,6' u. 7,7'-Dichlor-pyranthron | rotgelb | blau | fuchsinrot | rotstichig gelb | Bad., D.R.P. 211927 |
| 3,3'-Dibrom-flavanthren | braun | rotbraun | tiefblau | orange | Ullmann u. Junghan A. 399, 332 |

## Farbstoffe.

**Indanthrengelb G** (Bad.) (I), *Flavanthren*, Flavanthron, wird technisch am besten aus 2-Amino-anthrachinon durch Kochen mit Antimonpentachlorid in Nitrobenzol gewonnen[4]); die Ausbeute beträgt ca. 30%. Es färbt aus ultramarinblauer Küpe Baumwolle in rein gelben, außerordentlich echten Tönen an. Durch intensive Belichtung eventuell grün gewordene Färbungen

[1]) Scholl, B. 44, 1448 (1911).
[2]) Scholl und Neovius, B. 41, 2538 (1908).
[3]) Scholl und Neovius, B. 41, 2540 (1908).
[4]) Bad., D.R.P. 138119 (1902); Frdl. 7, 228.

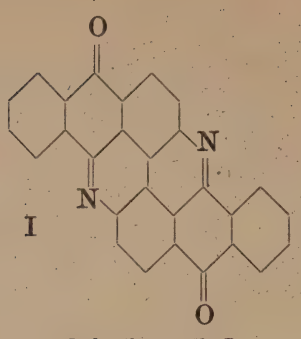
Tabelle 70.

**Reduktionsprodukte des Flavanthrens, Pyranthridons, Pyranthrons und Isopyranthrons.**

| | Farbe | Farbe der Lösung in Alkali | Farbe der Lösung in $H_2SO_4$ | Fluoreszenz der Lösung in $H_2SO_4$ | Autor |
|---|---|---|---|---|---|
| Flavanthren | braungelb | — | orangegelb | — | Scholl, B. 40, 1694 |
| Dihydro-flavanthren-hydrat | blaugrün | blau | grasgrün | — | Scholl, B. 41, 2316 |
| Dihydro-flavanthren | grün | — | grasgrün | — | Scholl, B. 41, 2318 |
| α-Tetrahydro-flavanthren-hydrat | — | braun | — | — | Scholl, B. 41, 2321 |
| β-Tetrahydro-flavanthren | grün | fot | violett | — | Scholl, B. 41, 2323 |
| α-Hexahydro-flavanthren-hydrat | blau | fuchsinrot | blau | blutrot | Scholl u. Neovius, B. 41, 2537 |
| α-Hexahydro-flavanthren | blau | — | — | — | Scholl u. Neovius, B. 41, 2537 |
| β-Hexahydro-flavanthren | — | gelb | — | — | Scholl, B. 41, 2326 |
| Flavanthrinol-hydrat | blau | karminrot | grün | rotbraun | Scholl u. Neovius, B. 41, 2537 |
| Flavanthrinol | blau | — | — | — | Scholl u. Neovius, B. 41, 2537 |
| Flavanthrin-hydrat | braun | — | rotviolett | — | Scholl, B. 41, 2326 |
| Flavanthrin | braun | — | grünblau | braunrot | Scholl, B. 41, 2327 |
| Pyranthridon | orange | — | fuchsinrot | — | Scholl u. Dischendorfer, B. 51, 449 |
| Tetrahydro-pyranthridon | — | violettblau | — | — | Scholl u. Dischendorfer, B. 51, 450 |
| Pyranthridin | rot | — | dunkelblau | — | Scholl u. Dischendorfer, B. 51, 450 |
| Dihydro-pyranthridin | hellgelb | — | goldgelb | — | Scholl u. Dischendorfer, B. 51, 451 |
| Pyranthron | rotbraun | — | blau | — | Scholl, B. 43, 350 |
| Tetrahydro-pyranthron | — | purpurrot | — | — | Scholl, B. 43, 350 |
| Dihydro-pyranthron | gelbgrün | — | violettblau | — | Scholl, B. 43, 352 |
| Isopyranthron | grauviolett | — | rotviolett | — | Scholl u. Tänzer, A. 433, 178 |
| Dihydro-isopyranthron | gelbbraun | blau | — | — | Scholl u. Tänzer, A. 433, 178 |
| Tetrahydro-isopyranthron | rotbraun | grün | — | — | Scholl u. Tänzer, A. 433, 178 |

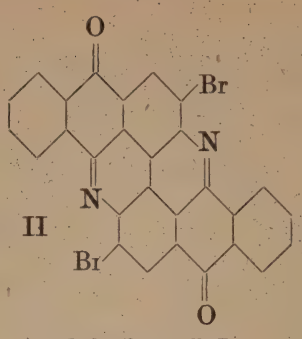
werden im Dunkeln wieder gelb. In den Handel kommt es als 20%ige Paste. Zur Reinigung ist das aus der blauen Küpe auf Zusatz von Natronlauge und Alkohol ausfallende Natriumsalz sehr geeignet[1]).

[1]) Bad., D.R.P. 139634 (1901); Frdl. 7, 229.



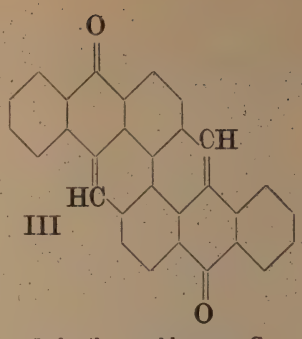
I

Indanthrengelb G



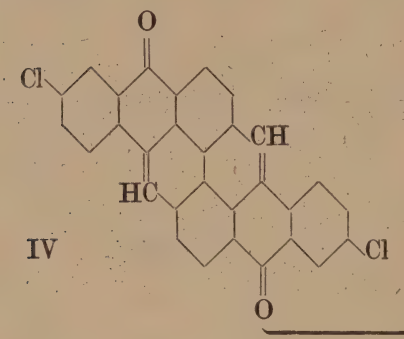
II

Indanthrengelb R

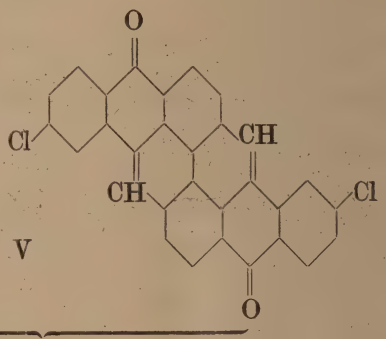


III

Indanthrengoldorange G



IV

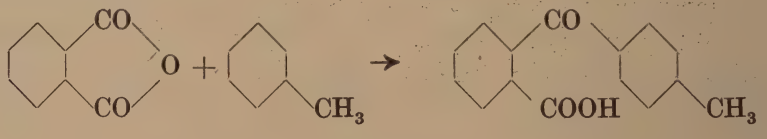


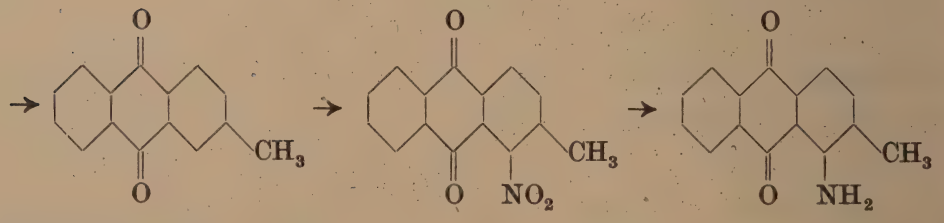
V

Indanthrengoldorange R

**Indanthrengelb R** (Bayer) wohl (II), *3,3'-Dibrom-flavanthren*, ist aus 1,3-Dibrom-2-amino-anthrachinon nach Ullmanns Methode erhältlich[1]). Es färbt aus blauer Küpe orangegelb.

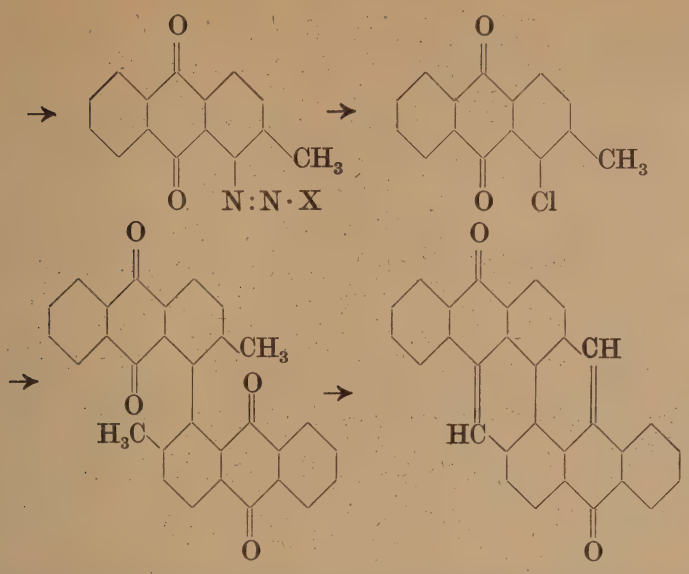
**Indanthrengoldorange G** (Bad.) (III), *Pyranthron*, ist am besten aus 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon durch Erhitzen mit Kupfer und Weiterkondensation des entstehenden Dianthrachinonylderivates mit alkoholischem Kali zu erhalten[2]). Wegen der Bedeutung dieses schönen Farbstoffes sei der ganze Weg skizziert:





[1]) Ullmann, D.R.P. 248999 (1911); Frdl. 11, 708. — Bayer, D.R.P. 172733 (1904); Frdl. 8, 354.

[2]) Bad., D.R.P. 175067 (1905); Frdl. 8, 356; 174494 (1905); Frdl. 8, 359.



Es färbt aus kirschroter Küpe rein orangegelb. Die Färbungen sind von unerreichter Echtheit. Man kann auch mit dem bei der Reduktion Pyranthron liefernden 1,1′-Dianthrachinonyl-2,2′-dialdehyd Pyranthronfärbungen erzeugen[1]).

**Indanthrengoldorange R** (Bad.), *Chlorderivate des Pyranthrons*, z. B. (IV und V) färbt in röteren Tönen als die Marke G. Die Darstellung erfolgt wie die des Pyranthrons, aber aus 6- oder 7-Chlor-2-methyl-anthrachinon[2]).

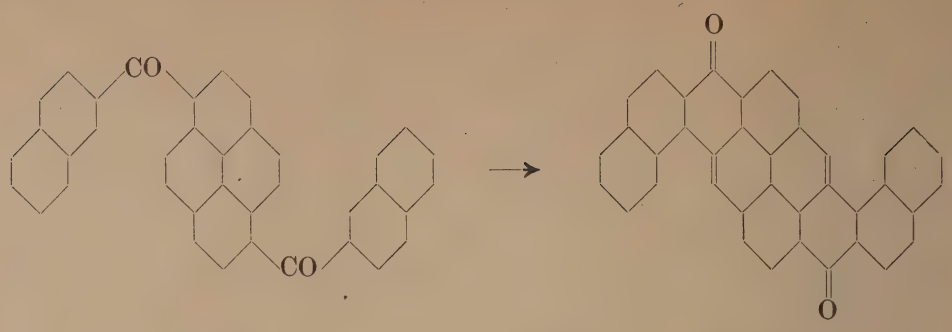
**Indanthrenscharlach G** (Bad.), *Di-* bis *Tetrabrom-pyranthron*, durch Bromieren von Pyranthron erhältlich, färbt gleichfalls rötlicher als Pyranthron[3]).

## Gruppe 4.

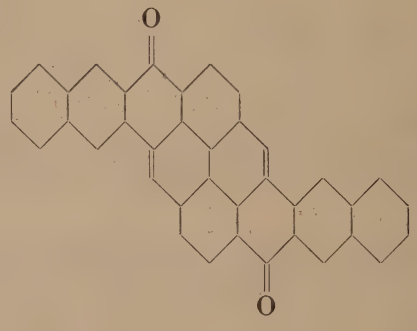
### Dibenzo-pyranthrone, Pyrazolanthrongelb.

In dieser Gruppe seien diejenigen Systeme behandelt, die aus denen der vorigen Gruppe durch Hinzufügung zweier weiterer Kerne entstehen. Es sind hier vor allem die beiden *Dibenzo-pyranthrone* zu nennen, die Scholl und Seer[4]) nach der „*peri*-Methode" aus 3,8-Di-α-naphthoyl- und 3,8-Di-β-naphthoyl-pyren durch Verbacken mit Aluminiumchlorid gewonnen haben:

[1]) Bad., D.R.P. 238980 (1910); Frdl. **10**, 688.
[2]) Bad., D.R.P. 211927 (1908); Frdl. **9**, 796.
[3]) Bad., D.R.P. 218162 (1909); Frdl. **9**, 799.
[4]) Scholl und Seer, A. **394**, 121 (1912).



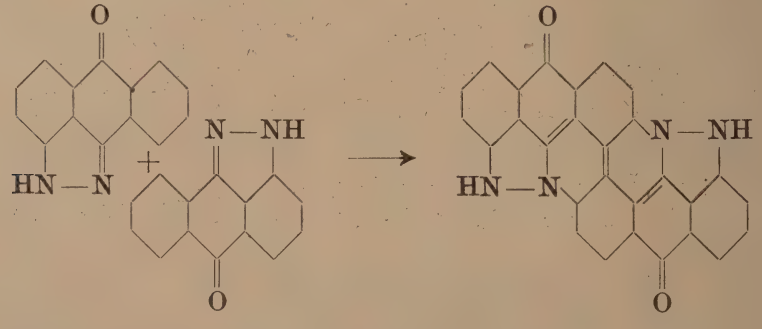

Es ist freilich nur eine Annahme, daß die Synthese im zweiten Fall den skizzierten Verlauf nimmt, da an sich auch folgendes Dibenzo-pyranthron entstehen könnte:




In Anbetracht der großen Neigung zur Bildung angularer Derivate, oder mit anderen Worten: der größeren Reaktivität der $\alpha$-Kohlenstoffatome in Naphthalin kommt obiger Annahme jedoch ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit zu.

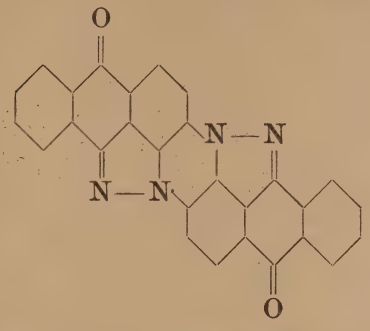
Beide Dibenzo-pyranthrone liefern aus blauer Küpe bedeutend rötere Färbungen als Pyranthron; das *7,8,7',8'-Dibenzo-pyranthron* wiederum rötere als das *5,6,5',6'-Dibenzo-pyranthron*. Ihre Darstellung ist aber technisch nicht durchführbar, weil es keine ergiebige Quelle für Pyren gibt.

Als ein heterocyclisches Gebilde hat das **Pyrazolanthrongelb** in dieser Gruppe seinen Platz. Es entsteht bei der Kalischmelze des Pyrazolanthrons[1]):




[1]) Griesh.-El., D.R.P. 255641 (1912); Frdl. **11**, 583.

Mayer und Heil[1]) haben nachgewiesen, daß der Körper diese Flavanthrenstruktur und nicht die ihm früher zugeschriebene Indanthrenstruktur besitzt:



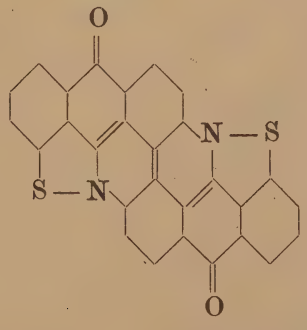
Er bildet nämlich ein Dibenzoylderivat und ein Dibenzylderivat, besitzt also zwei freie Iminogruppen. Als Ort der Verkettung beider Pyrazolanthron-Moleküle wurde die 8-Stellung dadurch erkannt, daß 2- und 4-Methyl-1,9-pyrazolanthron methylierte Farbstoffe geben, 5,8-Dimethyl-pyrazolanthron dagegen nicht; ferner dadurch, daß 8-Chlor-pyrazolanthron zwar auch einen Farbstoff gibt, aber unter vorheriger Entfernung des Chlors. Würde die Farbstoffbildung in Richtung auf das Indanthrenderivat (s. o.) verlaufen, so müßte die Verkettung in 2-Stellung erfolgen.

*Pyrazolanthrongelb* färbt aus blauer Küpe in gelben Tönen, die zwar *chlorecht*, aber nicht alkaliecht sind. Die Alkalisalze lassen sich leicht *alkylieren*, wobei *rote* Küpenfarbstoffe entstehen[2]). Da sich die Alkylierung stufenweise ausführen läßt, ist die Möglichkeit zur Darstellung gemischter Derivate gegeben[3]).

Bessere Eigenschaften noch weisen die Halogenderivate auf, die sich (trotz der Halogen-Echtheit) durch Behandeln mit Halogenen in Chlorsulfonsäure oder Oleum bei Gegenwart von Jod gewinnen lassen[4]).

Durch Behandeln mit Formaldehyd in schwefelsaurer Lösung wird gleichfalls Alkaliechtheit erzielt; die Produkte färben aber nur grüngelb bis orange[5]).

Isothiazolanthron gibt bei vorsichtig ausgeführter Alkalischmelze einen sehr ähnlichen Farbstoff, wahrscheinlich das Schwefel-Analoge[6]):



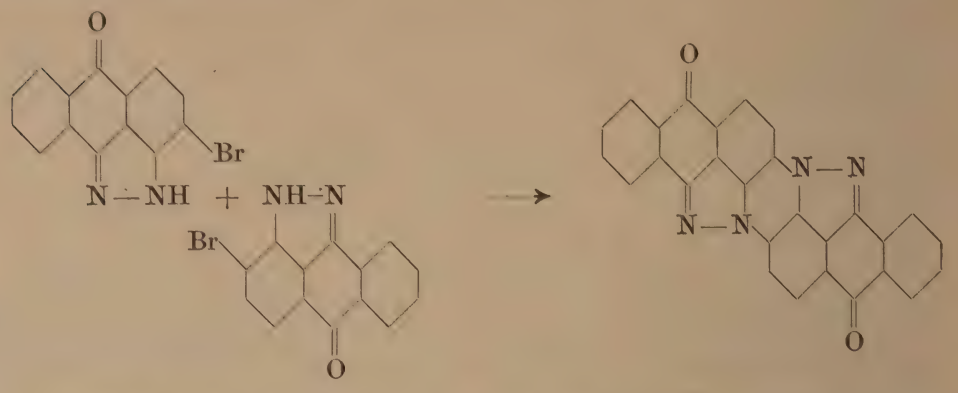
[1]) Mayer und Heil, B. **55**, 2155 (1922).

[2]) Griesh.-El., D.R.P. 301554 (1914); Frdl. **13**, 407; 302260 (1916); Frdl. **13**, 410; 359139 (1921); Frdl. **14**, 886. [3]) Griesh.-El., D.R.P. 302259 (1914); Frdl. **13**, 410.

[4]) Griesh.-El., D.R.P. 420191 (1924). [5]) I. G., D.R.P. 446931 (1924).

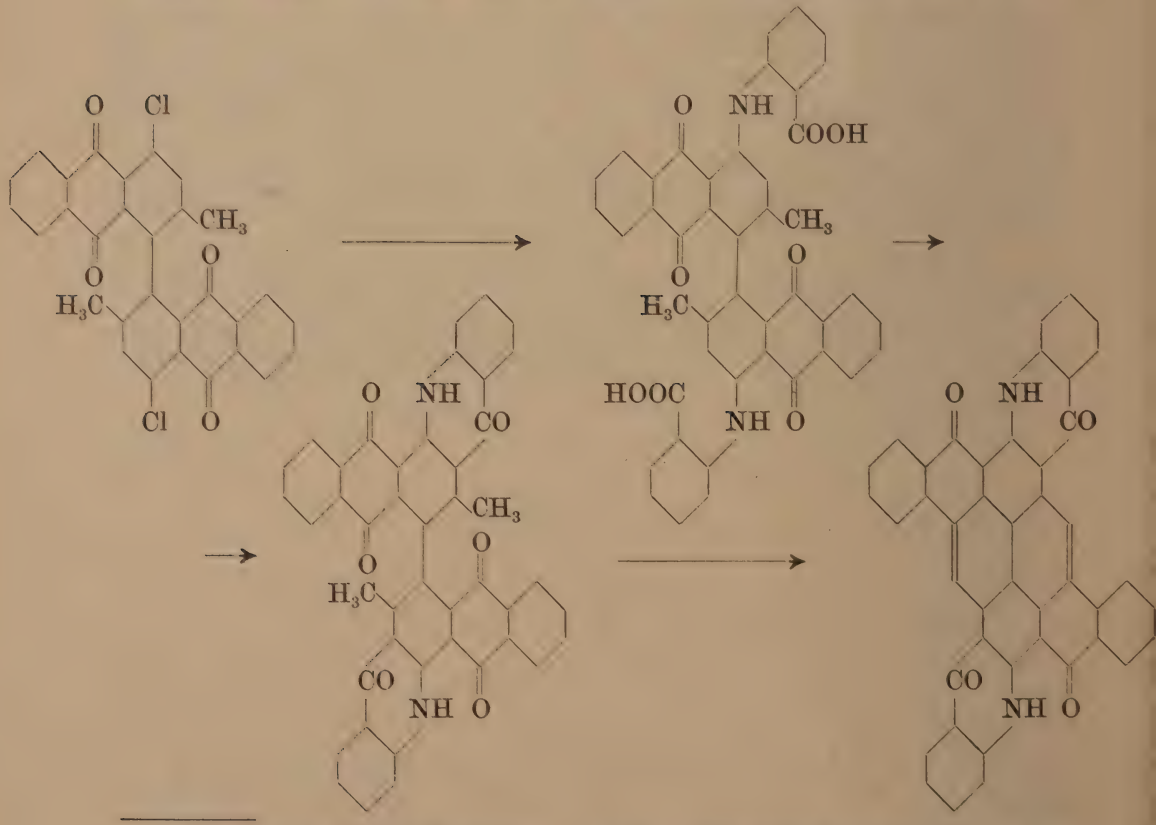
[6]) Griesh.-El., D.R.P. 343065 (1919); Frdl. **13**, 411.

Die dem Pyrazolanthrongelb früher zugeschriebene Indanthrenstruktur (s. vor. Seite) scheint einem aus 2-Brom-pyrazolanthron erhältlichen *Pyrazolanthronrot* zuzukommen[1]):



Dieses färbt aus blauer Küpe in klaren roten Tönen von großer Echtheit.

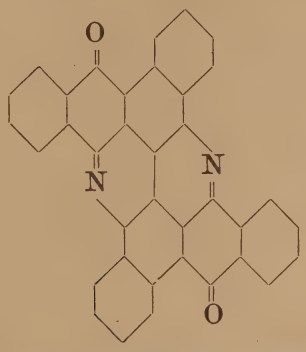
Ein sehr hochmolekulares (zwölfkerniges) Pyranthronderivat wurde aus 4,4′-Dichlor-2,2′-dimethyl-1,1′-dianthrachinonyl dargestellt, indem zunächst mittels Anthranilsäure das Di-acridon bereitet wurde, welches dann durch Erhitzen mit alkoholischem Kali in ein Pyranthronsystem übergeführt wurde[2]):



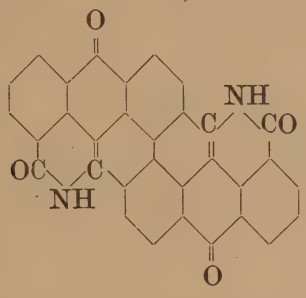
[1]) I. G., D.R.P. 454425 (1926). [2]) Bad., D.R.P. 240002 (1910); Frdl. 10, 714.

Die Verbindung färbt aus roter Küpe blauviolett.

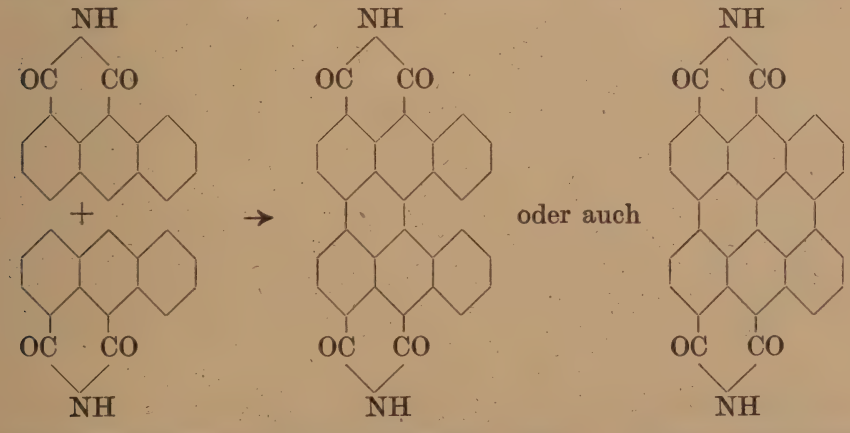
Ein 3,4,3′,4′-Dibenzo-flavanthren liegt möglicherweise in dem aus 3-Amino-1,2-benzanthrachinon durch Erhitzen mit Antimonpentachlorid in Nitrobenzol entstehenden blaugrauen Küpenfarbstoff[1]) vor, obwohl die Farbe sehr dagegen spricht:



Hierher würde auch das *Aceanthrengrün* gehören, wenn ihm die von Kardos[2]) vermutete Konstitution tatsächlich zukäme:



Nach seiner Entstehung durch Alkalischmelze des Anthracen-1,9-dicarbonsäureimids ist aber viel wahrscheinlicher, daß die Verknüpfung genau wie in den analogen Fällen der Naphthalinreihe (vgl. S. 772) verläuft:




Aceanthrengrün färbt aus kirschroter Küpe in satten Smaragdtönen, reiner als Isoaceanthrengrün. Es ist jedoch ohne größere Bedeutung.

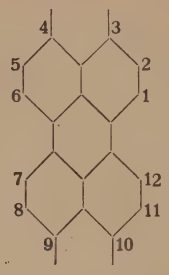
[1]) Ciba, D.R.P. 230455 (1910); Frdl. 10, 701.

[2]) Kardos, B. 46, 2086 (1913); D.R.P. 257220 (1913); 278660 (1913); 284210 (1913); 286096 (1914); Frdl. 12, 489—491.

## Gruppe 5.

### Violanthron, Isoviolanthron, Cyananthren u. a.

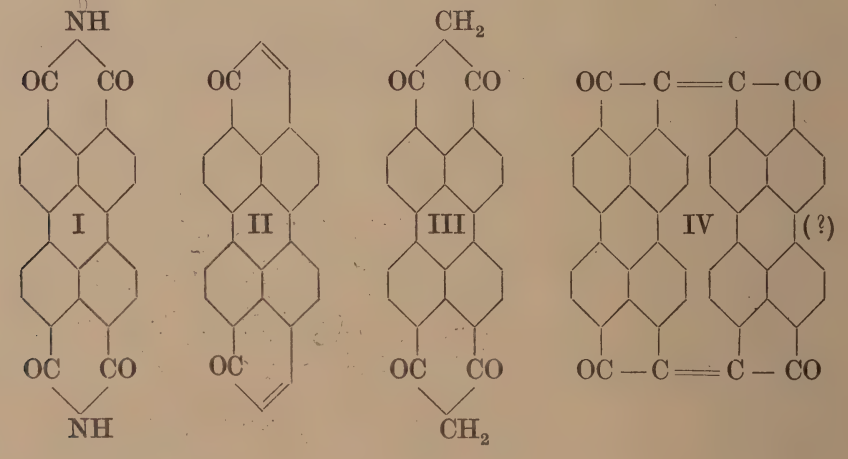
Die Verbindungen dieser Gruppe sind sämtlich nach folgendem Schema gebaut:




das soll heißen, dem Perylen sind sowohl in 3,4- als in 9,10-Stellung zwei ein- oder mehrkernige Systeme aufgepfropft. In der ganzen Gruppe gibt es zwei prinzipiell verschiedene Bildungsweisen der Körper: entweder *Aufbau der dem Perylen aufgepfropften Ringe* oder *Aufbau des Perylensystems*. Dieser erfolgt dann stets durch *Kalischmelze* aus den beiden Hälften.

### Gruppe a.

Diese Gruppe umfaßt siebenkernige Systeme, die aus der *Kalischmelze* gewisser *peri*-Derivate des Naphthalins hervorgehen. Als solche sind vor allem zu nennen: Naphthalsäureimid[1]) (liefert I), Naphthindenon[2]) (liefert II), Naphthindandion[3]) (liefert III) und Biacenaphthylidendion[4]) (liefert IV).




Statt von Naphthalsäureimid kann man auch von Acenaphthen-chinonmonoxim oder ähnlichen stickstoffhaltigen funktionellen Derivaten ausgehen,

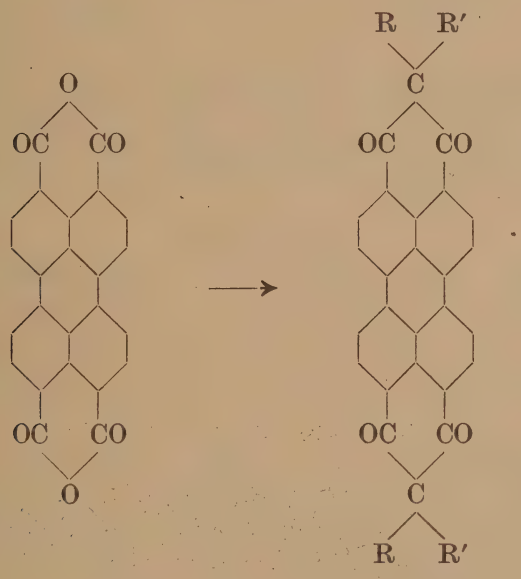
[1]) Kardos, D.R.P. 276357 (1913); Frdl. 12, 492.
[2]) Bad., D.R.P. 283066 (1913); Frdl. 12, 497.
[3]) Bad., D.R.P. 283365 (1913); Frdl. 12, 496.
[4]) Kardos, D.R.P. 286468 (1914); Frdl. 12, 497.

die in der Kalischmelze wohl eine Umlagerung unter Ringerweiterung erfahren[1]).

Die einfacheren Systeme, z. B. das Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (I), sind bordeauxrote *Küpenfarbstoffe*. Ihre N-Alkyl- und Arylderivate, teils durch nachträgliche Substitution gewonnen, teils indem man von N-substituierten Naphthalsäure-imiden ausging, geben rein rote Töne[2]), deren Klarheit sich noch steigert, wenn die Farbstoffe chloriert werden[3]). Blaue und blauviolette Nuancen geben die Farbstoffe, die durch Einführung von Aminogruppen[4]) oder Phenoxygruppen[5]) entstehen.

Perylen-tetracarbonsäure-diimid ist ferner mit Aldehyden wie Formaldehyd durch Schwefelsäure kondensiert worden. Diese Produkte geben neue Farbstoffe teils beim Behandeln mit Aluminium oder Kupfer[6]), teils bei der Weiterkondensation mit *o*-Chlor-toluol[7]).

Perylen-tetracarbonsäure-anhydrid gibt auch Farbstoffe bei der Kondensation mit Verbindungen, welche reaktive Methylengruppen enthalten[8]):

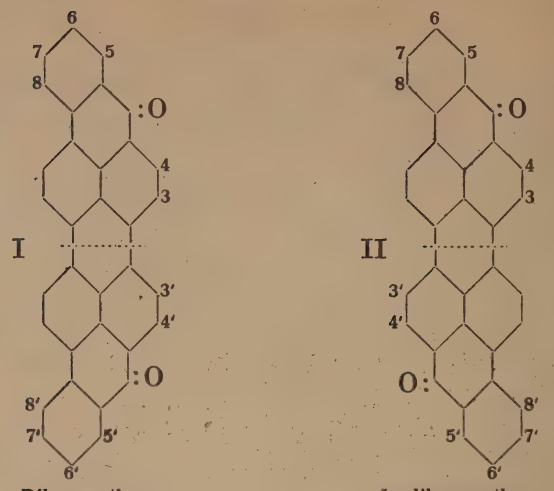



**Gruppe b.**

Ungleich wichtiger sind die neunkernigen Systeme, die aus der Vereinigung zweier Moleküle Benzanthron hervorgehen. Man bezeichnet diese Produkte wie folgt, je nachdem, ob die Kondensation *symmetrisch* (I) oder *unsymmetrisch* (II) erfolgt:

---

[1]) Kardos, D.R.P. 276357 (1913); Frdl. **12**, 492; 286098 (1914); Frdl. **12**, 494.
[2]) Kardos, D.R.P. 276956 (1913); Frdl. **12**, 493.
[3]) Bad., D.R.P. 280880 (1913); Frdl. **12**, 495.
[4]) Kardos, D.R.P. 276358 (1913); Frdl. **12**, 494.
[5]) Kalle, D.R.P. 421122 (1922).
[6]) Kalle, D.R.P. 414026 (1922).
[7]) Kalle, D.R.P. 414025 (1922).
[8]) Kalle, D.R.P. 413942 (1923).




**Dibenzanthron**
**Violanthron**
**(Violanthren)**

**Isodibenzanthron**
**Isoviolanthron**
**(Isoviolanthren)**

wozu dann noch die neueren Handelsnamen kommen. Die Umbenennung von Violanthren in Violanthron geht auf einen Vorschlag Scholls[1]) zurück. Die punktierte Linie bezeichnet den Ort des Zusammentrittes der Komponenten; im ersten Fall auch die Symmetrieebene.

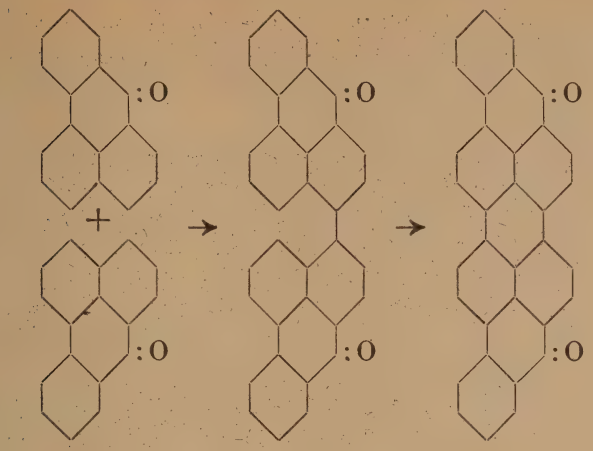
## Darstellung.

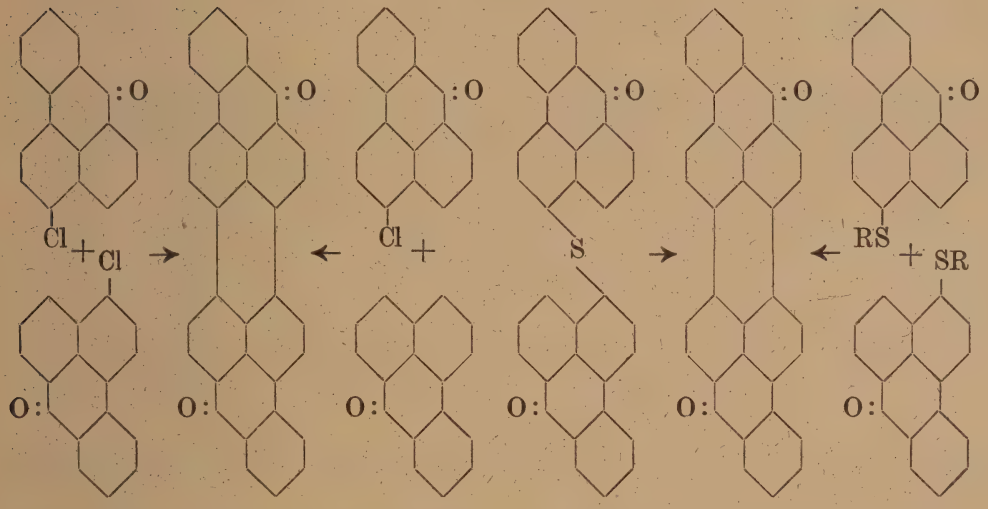
Es wurde schon oben betont, daß für alle derartigen Perylenderivate zwei Bildungsweisen in Frage kommen: solche unter *Aufbau des Perylen-Mittelringes* (punktierte Linie!) und solche unter *Aufbau der Preylenpfröpflinge*.

Die Methode der ersten Art ist die ältere. Die Verknüpfung im symmetrischen Sinne findet bei der *Kalischmelze des Benzanthrons* und seiner Derivate bei 230—240° statt[2]); die Verknüpfung im unsymmetrischen Sinne gelingt beim *Verschmelzen von Bz-1-Halogen-benzanthronen mit alkoholischem Kali*[3]) bei etwa 120—140°, ferner besonders gut auch bei Verwendung von *Bz-1-Schwefelverbindungen* des Benzanthrons[4]) und schließlich auch mit Gemischen von *Bz*-1-Halogen-benzanthronen und Benzanthronen[5]), wobei aber wiederum die Stelle der Halogen-benzanthrone durch die entsprechenden Thioäther eingenommen werden kann[6]). (Siehe Gruppe auf S. 775 oben.)

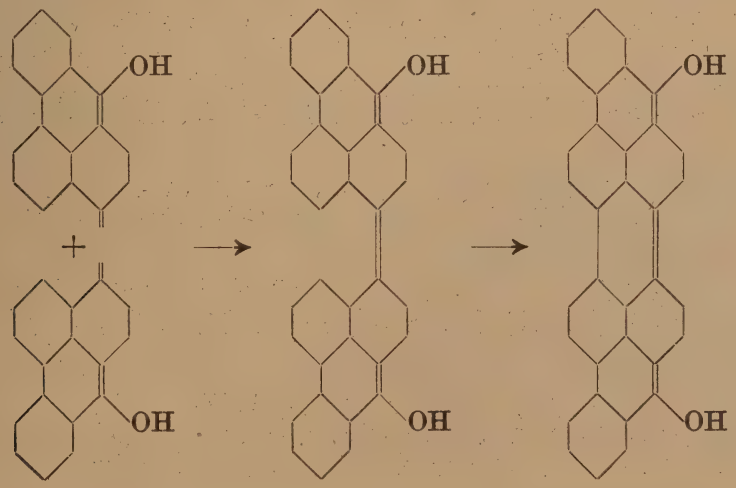
Die erste Reaktion scheint, wie angedeutet, über das *2,2'-Dibenzanthronyl* zu gehen. Ein solches Produkt läßt sich wenigstens fassen, wenn Benzanthron unter milden Bedingungen der Einwirkung alkalischer Mittel ausgesetzt wird[7]), also z. B. mit alkoholischem Kali bei 100° oder mit Anilin-Natrium in Anilin bereits bei 45°. In der Alkalischmelze gibt das Dibenzanthronyl natürlich Dibenzanthron (Violanthron[8])). Schwenk[9]) faßt die

[1]) Scholl und Seer, A. **394**, 126 (1912).
[2]) Bad., D.R.P. 185221 (1904); Frdl. **9**, 824. — Bohn, B. **28**, 195 (1905).
[3]) Bad., D.R.P. 194252 (1906); Frdl. **9**, 826.
[4]) I. G., D.R.P. 448262 (1924). — Vgl. I. G., D.R.P. 453134 (1925).
[5]) I. G., D.R.P. 436888 (1924). [6]) I. G., D.R.P. 4458889 (1925).
[7]) Bad., D.R.P. 407838 (1922); Frdl. **13**, 892.
[8]) Bad., D.R.P. 407838 (1922); Frdl. **13**, 892; 409689 (1922); 411013 (1922).
[9]) Schwenk, Ch. Z. **52**, 62 (1928).




erste Phase der Reaktion als Verknüpfung zweier Molekeln eines chinoiden Radikals auf, die zweite Phase als bloße Oxydation:



Der hierbei freiwerdende Wasserstoff dürfte Nebenreaktionen im Sinne der beim Indanthren erwähnten Oxydoreduktion verursachen, welche die Tatsache erklären könnten, daß nur etwa 50% der möglichen Menge Violanthron erhalten werden.

Zu bemerken ist noch, daß Benzanthron (wie auch Dibenzanthronyl) in der alkoholischen Alkalischmelze nicht ausschließlich Violanthron, sondern auch Isoviolanthron liefert, die durch Verküpen verhältnismäßig leicht zu trennen sind[1]). Unter gewissen Bedingungen kann das Schmelzprodukt sogar bis zu 90% Isoviolanthron enthalten.

Besonders leicht geht die Violanthronbildung vonstatten, und besonders reine Produkte werden dabei erhalten, wenn man in Gegenwart hochsiedender Verdünnungsmittel (aromatische Amine) arbeitet[2]).

Die Isoviolanthronbildung geht ebenfalls bereits bei sehr niedriger Temperatur vor sich, wenn Alkali und Alkali-alkoholat in Gegenwart indifferenter Verdünnungsmittel wie Benzol oder Trichlorbenzol verwandt werden[3]), ferner auch mit Metallaniliden als Kondensationsmittel[4]).

Die *Gewinnung des Isoviolanthrons vom Perylen aus* haben Zinke und Mitarbeiter bearbeitet. Isoviolanthron läßt sich bereits aus 3,9-Dibenzoylperylen durch Verbacken mit Aluminiumchlorid gewinnen[5]), doch wirkt der dabei entbundene Wasserstoff anscheinend sehr schädlich, da nur 5—9% Isoviolanthron neben unverküpbaren und auch nicht zu Isoviolanthron oxydierbaren Nebenprodukten erhalten werden, viel größere Menge Farbstoff jedoch, wenn die *Backschmelze in Gegenwart von Oxydationsmitteln* durchgeführt wird[6]). Als solche sind Quecksilberoxyd, Bleidioxyd, am besten jedoch Braunstein geeignet. Mit ihm läßt sich die Ausbeute bis auf 45% steigern[7]), er kann jedoch auch seinerseits unerwünschte Nebenreaktionen dadurch bedingen, daß er den bei der Schmelze auftretenden Chlorwasserstoff zu Chlor oxydiert, welches einen Teil des Farbstoffes chloriert.

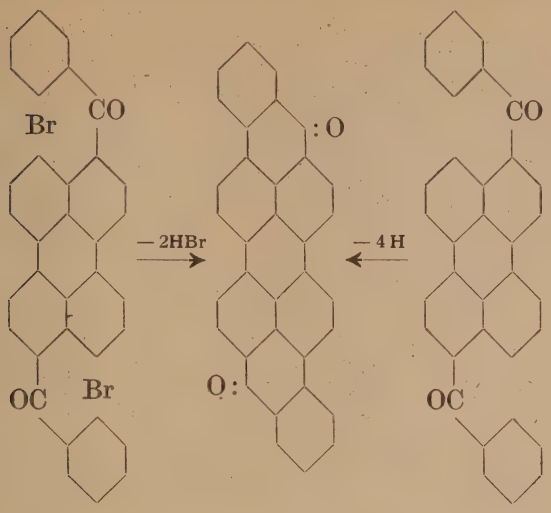
Überraschend glatt entsteht aber sehr reines Isoviolanthron aus *4,10-Dibrom-3,9-dibenzoyl-perylen mit Aluminiumchlorid*[8]). (Siehe Gruppe auf S. 777 oben.)

Dieselbe Kondensation läßt sich außer durch Aluminiumchlorid-Backschmelze auch in sehr bequemer Weise mit *alkalischen* Mitteln durchführen[9]). Bei dem beweglichen Brom genügt es, mit fein gepulvertem Ätzkali in Anilin zu kochen, während das etwas trägere Chlor die Siedetemperatur des Chinolins erfordert.

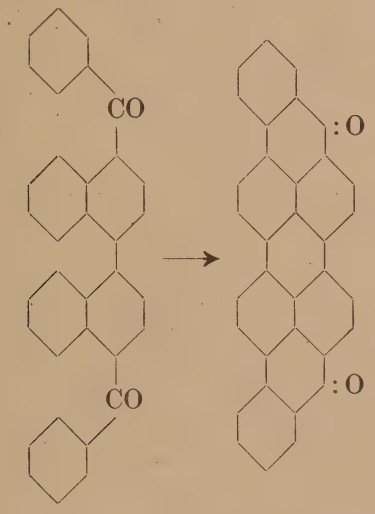
Scholl und Seer[10]) haben das Violanthron dann noch auf einem Wege dargestellt, der gewissermaßen die *Kombination der beiden Hauptverfahren*

---

[1]) Bad., D.R.P. 416028 (1924).
[2]) Bad., D.R.P. 290079 (1914); Frdl. **12**, 481.
[3]) I. G., D.R.P. 431775 (1924). — Vgl. Bad., D.R.P. 416028 (1924).
[4]) I. G., D.R.P. 436533 (1925).
[5]) Zinke, Linner und Wolfbauer, B. **58**, 323 (1925). — I. G. D.R.P. 436077 (1924). — Vgl. Scholl und Seer, A. **394**, 129 (1912).
[6]) Zinke, Funke und Pongratz, B. **58**, 799 (1925).
[7]) Zinke und Funke, B. **58**, 2222 (1925).
[8]) Zinke, Linner und Wolfbauer, B. **58**, 323 (1925).
[9]) Zinke, Funke und Pongratz, B. **58**, 799 (1925).
[10]) Scholl und Seer, A. **394**, 126 (1912). — Scholl, D.R.P. 239671 (1910); Frdl. **10**, 682.

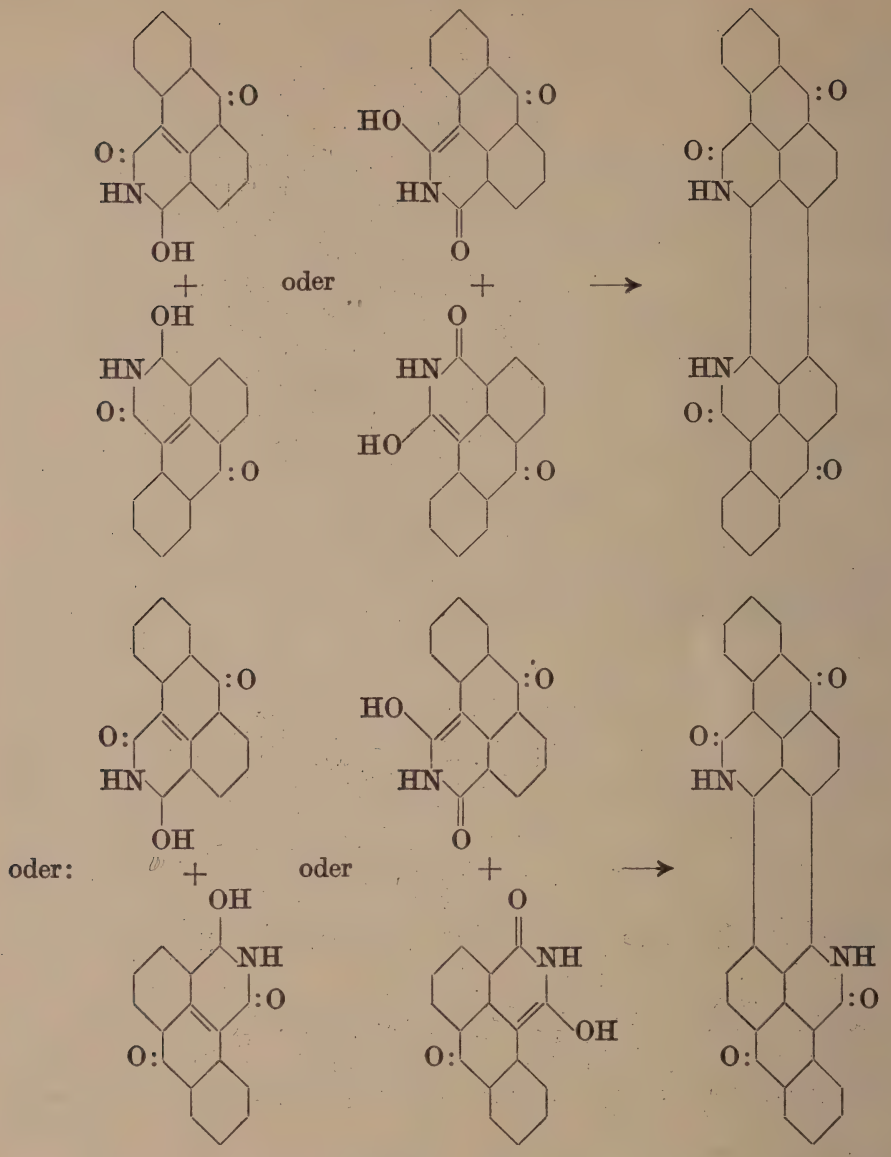



vorstellt, da zu gleicher Zeit der Perylen-Mittelring und die beiden Benzanthronringe aufgebaut wurden. Es gelang dies beim Verbacken des 4,4′-Dibenzoyl-1,1′-dinaphthyls mit Aluminiumchlorid:




In die Violanthrongruppe gehört als heterocyclisches Analogon wahrscheinlich auch das *Isoaceanthrengrün* von Liebermann und Kardos[1]), für das auf Grund seiner Bildung aus *Py*-Oxy-pyridono-anthron durch Kalischmelze an sich zwei Formeln als möglich erscheinen, welche genaue Analoga der Violanthron- und Isoviolanthronformeln sind. Vielleicht darf man seine Bildung mit der des Isoviolanthrons aus einem *Bz*-2-substituierten Benzanthron vergleichen, und der zweiten Formel käme dann die größere Wahrscheinlichkeit zu. Die noch nicht feststehende Struktur des Ausgangsmaterials erscheint hier von geringem Einfluß auf die Art des Zusammentrittes der beiden Komponenten:

[1]) Liebermann und Kardos, B. 47, 1203 (1914).

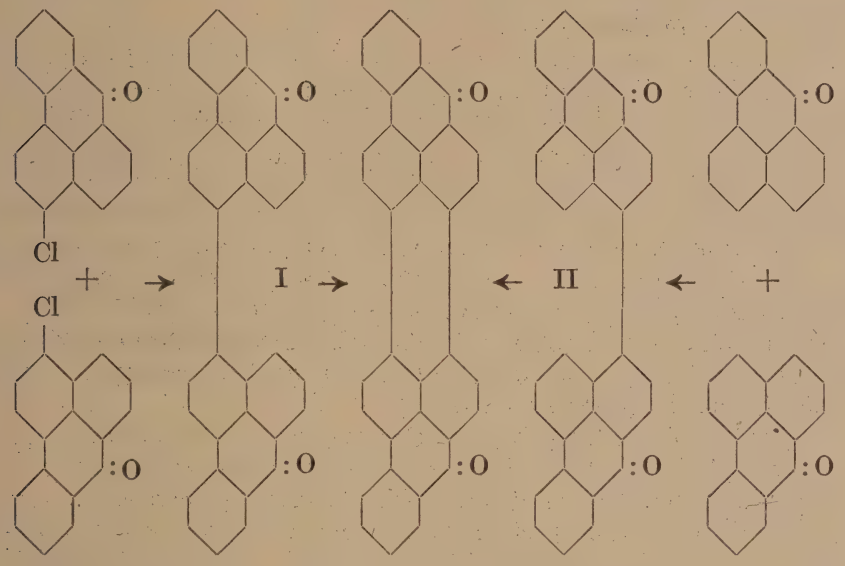



**Derivate.**

**Homologe.** Dimethyl-isoviolanthrone haben Zinke und Funke[1]) vom Perylen aus synthetisiert. Sie benutzten dazu die Methode des Erhitzens mit Ätzkali und Anilin (Chinolin) und wandten sie auf 3,9-(*o*-, *m*- und *p*)-Toluyl-4,10-dichlor-perylen an. Im Falle des *m*-Toluylderivates muß die Struktur des Isoviolanthronderivates dahingestellt bleiben. Dimethyl-violanthrone wurden auch durch Kalischmelze aus Methyl-benzanthronen gewonnen[2]).

[1]) Zinke und Funke, B. 58, 2222 (1925).
[2]) Bad., D.R.P. 188193 (1905); Frdl. 9, 828.

**Dibenzanthronyle.** Von diesen kennt man das *Bz*-1,*Bz*-1′-Dibenzanthronyl (I) und das 2,2′-Dibenzanthronyl (II). Ersteres entsteht beim Erhitzen von *Bz*-1-Halogen-benzanthronen mit Metallpulvern; auch beim Verkochen von *Bz*-1-Diazo-benzanthronen in Gegenwart von Cuprochlorid und schließlich auch bei der Oxydation von Benzanthron mit sauren Oxydationsmitteln[1]). Das 2,2′-Derivat bildet sich bei milder Einwirkung alkalischer Mittel auf Benzanthron[2]):




Beide sind recht leicht in Violanthron überzuführen.

**Halogenderivate.** Zu ihrer Darstellung spielt die *Halogenierung* der Violanthrone und Isoviolanthrone die größte Rolle. Sie kann mit Chlor oder Brom in Nitrobenzol, sehr vorteilhaft auch mit Sulfurylchlorid ausgeführt werden[3]). Violanthron wurde auch mit Chlor in Chlorsulfonsäure bei 0—10° chloriert[4]). Bei der Halogenierung entstehen häufig Gemische, stets aber Körper unbekannter Konstitution, was für die Zwecke der Technik natürlich ohne Belang ist. Erwähnt sei hier auch die Bildung rotvioletter Küpenfarbstoffe aus Isoviolanthron und Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Selen[5]).

Es sind Halogen-violanthrone und -isoviolanthrone jedoch auch auf dem Wege der *Synthese* dargestellt worden, erstere aus Chlor-benzanthronen[6]), letztere aus 3,4-(*p*-Di-halogen-benzoyl)-4,10-dichlor-perylen[7]). Das so entstehende Dichlor-isoviolanthron ist wahrscheinlich verschieden von dem durch Chlorierung gewonnenen Indanthrenviolett 2 R extra.

---

[1]) I. G., D.R.P. 450999 (1925).
[2]) Bad., D.R.P. 407838 (1922); Frdl. **13**, 892.
[3]) Bad., D.R.P. 217570 (1909); Frdl. **9**, 827. — I. G., D.R.P. 436828 (1922).
[4]) Bad., D.R.P. 402640 (1922); Frdl. **14**, 894.
[5]) I. G., D.R.P. 447556 (1925).
[6]) Bad., D.R.P. 188193 (1905); Frdl. **9**, 828. — I. G., D.R.P. 435533 (1925).
[7]) Zinke, Funke und Pongratz, B. **58**, 799 (1925).

**Nitro- und Aminoderivate.** Amino-benzanthrone lassen sich durch Kalischmelze nicht in Violanthronfarbstoffe überführen. Die Aminogruppen müssen deshalb in die Violanthrone und Isoviolanthrone durch *Nitrierung und Reduktion* eingeführt werden[1]). Für färberische Zwecke können auch die Nitroderivate direkt verwandt werden, da sie bei der Verküpung wohl Reduktion der Nitrogruppen erleiden[2]). Verschieden von den durch Nitrieren vorgebildeten Isoviolanthrons und darauffolgende Reduktion entstehenden Farbstoffen sind diejenigen, die bei der Kalischmelze von Amino-*Bz*-1-halogenbenzanthronen entstehen[3]).

Bei der *Alkylierung* und *Acylierung* können die Aminoderivate eine starke Nuancenverschiebung erfahren[4]). Man kann die Alkylierung auch mit Aldehyden vornehnen und verwendet dann zweckmäßig die Leukoprodukte der Farbstoffe[5]). Wendet man den Aldehyd und das Reduktionsmittel in Form von Rongalit an, so können auch die Nitrokörper direkt benutzt werden. Arylaminoderivate sind auch durch Umsatz der Chlor- und Nitroderivate mit Arylaminen erhalten worden[6]). Anthrachinonyl-amino-isoviolanthrone scheinen aus der Kalischmelze von Anthrachinonylamino-benzanthronyl-sulfiden, -disulfiden und ähnlichen Schwefelverbindungen hervorzugehen[7]).

Sehr schön in der Nuance und dabei sehr chlorecht sind die Alkyl-acylamino-violanthrone, die man durch Alkylieren der Acylamino-violanthrone, z. B. mit Toluolsulfosäureestern erhält[8]).

Ob das aus Violanthron und Hydroxylaminsulfat in Schwefelsäure bei 170° entstehende Produkt ein Aminoderivat ist, bleibt zweifelhaft[9]).

Die Nitro- und Amino-violanthrone geben beim Behandeln mit *Aluminiumchlorid*, Antimonpentachlorid, auch mit *Halogenen*, neue *Farbstoffe*[10]).

Weitere graue bis schwarze Küpenfarbstoffe entstehen beim *Schwefeln* der Nitrierungsprodukte des Violanthrons, ja auch des Violanthrons selbst, wenn Überträger wie Cu-, Pb- und Sb-Verbindungen angewandt werden[11]).

Ebenfalls graublau bis schwarz färben die Produkte, die bei der Kalischmelze von Nitro-violanthronen und auch von Nitro-dibenzanthronylen (durch Nitrieren des 2,2'-Dibenzanthronyls erhältlich) entstehen[12]); schwarz färben schließlich auch die bei der Oxydation von Amino-violanthronen sich bildenden Verbindungen[13]).

**Oxyderivate.** Oxy-benzanthrone schienen zuerst nicht in Violanthrone überführbar zu sein[14]). Später wurden jedoch solche Verbindungen aus ver-

---

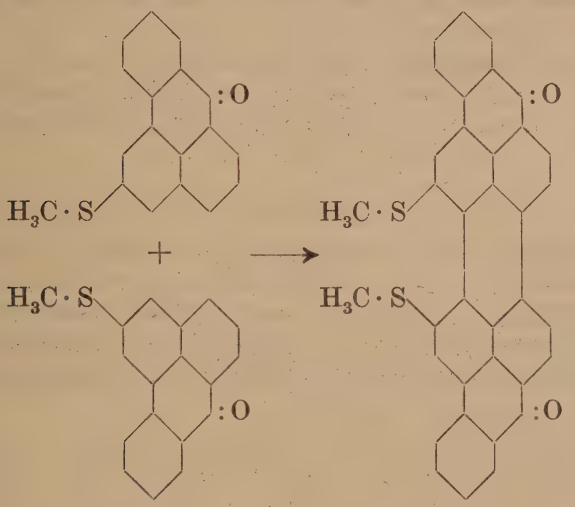
[1]) Bad., D.R.P. 185222 (1904); Frdl. **9**, 830; 234749 (1910); Frdl. **10**, 686.
[2]) Bad.. D.R.P. 267418 (1912); Frdl. **11**, 696.
[3]) I. G., D.R.P. 445845 (1925).
[4]) Bad., D.R.P. 267418 (1912); Frdl. **11**, 696. — I. G., D.R.P. 428185 (1924).
[5]) Bad., D.R.P. 268224 (1913); Frdl. **11**, 697; 284700 (1913); Frdl. **12**, 483.
[6]) Kalle, D.R.P. 424881 (1923).
[7]) I. G., D.R.P. 453135 (1925).
[8]) I. G., D.R.P. 436534 (1924).
[9]) Bad., D.R.P. 393268 (1921); Frdl. **14**, 894.
[10]) Bad., D.R.P. 275537 (1913); Frdl. **12**, 483; 280647 (1913); Frdl. **12**, 484.
[11]) Bad., D.R.P. 411693 (1923); 423878 (1924). — I. G., D.R.P. 430704 (1924).
[12]) I. G., D.R.P. 435477 (1923); 436538 (1923).
[13]) Ciba, D.R.P. 448908 (1925).
[14]) Bad., D.R.P. 188193 (1905); Frdl. **9**, 828. — Scholl und Seer, A. **394**, 126, 154 (1912).

schiedenen Oxy-benzanthronen durch *Kalischmelze* gewonnen; teils aus solchen mit den Hydroxylgruppen in den Anthrachinon-Seitenkernen (außer in 2-Stellung), teils aus solchen mit der Hydroxylgruppe im Benzolkern (außer in 2′-Stellung[1]).

Oxy-violanthrone und -isoviolanthrone scheinen auch bei der Oxydation von Violanthronen und Isoviolanthronen, z. B. mit Schwefelsäure und Braunstein in Gegenwart von Borsäure zu entstehen. Die Bildung von Gemischen, zum Teil auch *Chinonen*, ist hier wahrscheinlich[2]). Kondensiert man Dibenzanthronyle durch starke Oxydationsmittel oder in Gegenwart solcher, so entstehen gleichfalls Oxy-violanthrone[3]).

Die *Verätherung der Hydroxylgruppen*, z. B. mit Toluolsulfosäureestern, führt zu neuen *Farbstoffen*, die zum Teil die wertvolle Blaugrün-Nuance besitzen[4]). Phenoxy-violanthrone und -isoviolanthrone wurden aus Chlorderivaten durch Erhitzen mit Phenol und Kalilauge erhalten[5]). Alkoxy-violanthrone und -isoviolanthrone sind aber auch direkt aus Alkoxy-benzanthronen durch Kalischmelze zugänglich, ohne daß dabei Verseifung der Äthergruppen stattfindet[6]).

**Schwefelderivate** des Violanthrons wie des Isoviolanthrons können aus *Bz*-2-Thioäthern des Benzanthrons durch Kalischmelze gewonnen werden[7]):




[1]) Höchst, D.R.P. 414203 (1923); 414924 (1923). — Vgl. I. G., D.R.P. 436887 (1924).

[2]) Bad., D.R.P. 259370 (1912); Frdl. **11**, 698; 260020 (1912); Frdl. **11**, 699; 280710 (1913); Frdl. **12**, 482. — Scottish Dyes Ltd., Murell Hill Works, D.R.P. 416208 (1921); 418639 (1921). — Vgl. Bad., D.R.P. 395691 (1922); Frdl. **14**, 896; 403394 (1923); Frdl. **14**, 896. — Höchst, D.R.P. 420146 (1923). — I. G., D.R.P. 436829 (1922); 438478 (1922).

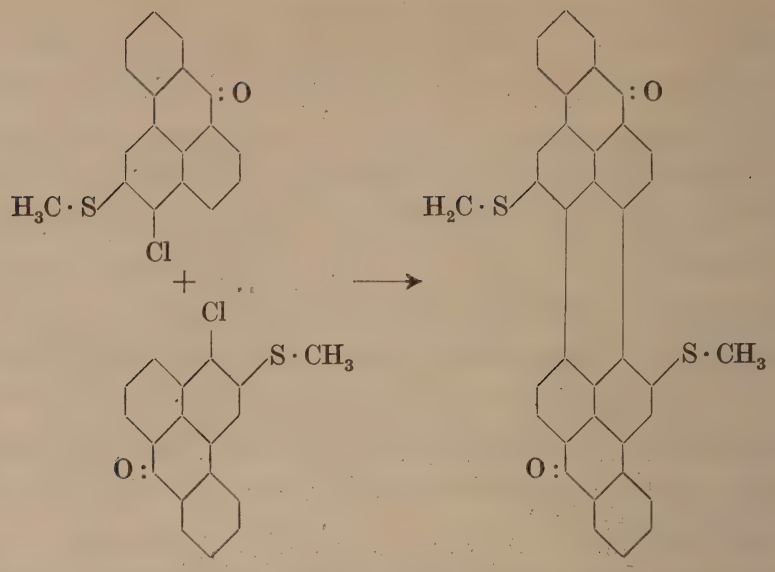
[3]) Bad., D.R.P., 411013 (1922).

[4]) Scottish Dyes Ltd., Murell Hill Works, D.R.P. 417068 (1921). — Bad., D.R.P. 398485 (1922); Frdl. **14**, 897. — Höchst, D.R.P. 420147 (1923). — I. G., D.R.P. 443610 (1923). — Vgl. I. G., D.R.P. 436887 (1924); 451122 (1922); 452449 (1922).

[5]) Kalle, D.R.P. 424881 (1923).

[6]) Höchst, D.R.P. 413738 (1923). — I. G., D.R.P. 436887 (1924); 442511 (1924). — Vgl. I. G., D.R.P. 453134 (1925).

[7]) I. G., D.R.P. 410011 (1923).

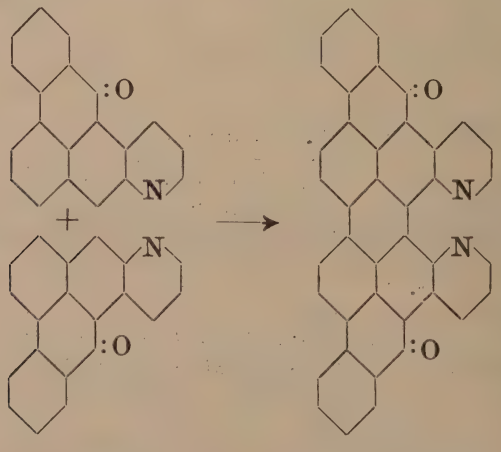


während ja Thioätherreste in *Bz*-1-Stellung bei der alkalischen Kondensation nicht erhalten bleiben (vgl. S. 775).

**Imidazolyl-violanthrone** sind von Schaarschmidt[1]) aus den Benzanthronen durch Kalischmelze in Gegenwart von Alkohol bereitet worden. Sie färben aus rotbrauner Küpe in echten grünlich schwarzen Tönen.

### Gruppe c.

Sie umfaßt die Anthracenderivate mit höchster Kernzahl (bei vollkommen bekannter Struktur). Als einziges in seiner Struktur gesichertes System dieser Gruppe ist bisher nur das **Cyananthren** anzusehen, das sich aus einem Violanthronsystem und zwei hinzugefügten Pyridinringen zusammensetzt. Es entsteht durch *Kalischmelze des Benzanthronchinolins* bei 230[2]):



[1]) Schaarschmidt, D.R.P. 254023 (1911); Frdl. **11**, 703.
[2]) Bad., D.R.P. 172609 (1904); Frdl. 8, 371.

Tabelle 71.

**Verbindungen der Violanthrongruppe[1]).**

| | Färbung auf Baumwolle | Farbe der Küpe | Farbe der Lösung in $H_2SO_4$ | Autor |
|---|---|---|---|---|
| Violanthron | blaustichig violett | blau | violett | Bad., D.R.P. 185221 |
| Isoviolanthron | rotstichig violett | blau | blau | Bad., D.R.P. 194252. — Zinke, Linner u. Wolfbauer, B. 58, 326 |
| Isoaceanthrengrün | stumpf grün | kirschrot | — | Liebermann u. Kardos, B. 47, 1207 |
| Cyananthren | violettblau | blau | — | Bad., D.R.P. 172609 |
| 5,5′-Dimethyl-isoviolanthron[1]) | — | — | grün | Zinke u. Funke, B. 58, 2226 |
| 6,6′- oder 8,8′-Dimethyl-isoviolanthron | — | — | grün | Zinke u. Funke, B. 58, 2226 |
| 7,7′-Dimethyl-isoviolanthron | blau | blaustichig violett | grün | Zinke u. Funke, B. 58, 2227 |
| 6,6′-Dichlor-isoviolanthron | viol.-stichig blau | blau | grün | Zinke, Funke u. Pongratz, B. 58, 799 |
| Dichlor-isoviolanthron (Indanthrenviolett 2R extra) | rotstichig violett | blau | grasgrün | Bad., D.R.P. 217570 |
| Dibrom-isoviolanthron | blaustichig violett | blau | grasgrün | Bad., D.R.P. 217570 |
| Nitro- bzw. Amino-violanthron | grün | blau | blauviolett | Bad., D.R.P. 185222 |
| Nitro- bzw. Amino-isoviolanthron | grünstichig blau | blau | grün | Bad., D.R.P. 234749 |
| 3,3′-Dioxy-violanthron | blau | dunkelblau | — | Höchst, D.R.P. 414924 |
| 7,7′-Dioxy-violanthron | grauschwarz | violett | — | Höchst, D.R.P. 414203 |
| 7,7′,8,8′-Tetraoxy-violanthron | olivschwarz | blauviolett | — | Höchst, D.R.P. 414203 |
| *Bz*-2,*Bz*′-2′-Dimethoxy-violanthron | grün | blau | — | Höchst, D.R.P. 413738 |
| *Bz*-2-*Bz*′-2′-Bis-methylthio-violanthron | grünlich-blau | dunkelblau | — | I. G., D.R.P. 410011 |
| *Bz*-2-*Bz*′-2′-Bis-methylthio-isoviolanthron | grünlich-blau | blau | — | I. G., D.R.P. 410011 |

Cyananthren war unter dem Namen *Indanthrendunkelblau BT* oder *Cyananthren O* im Handel. Es färbt aus blauer Küpe violettblau und ist der erste stickstoffhaltige, substantiv blaufärbende Farbstoff gewesen[2]). *Halogen-* und *Nitroderivate* hat man in ähnlicher Weise wie von den Violanthronen dargestellt[3]).

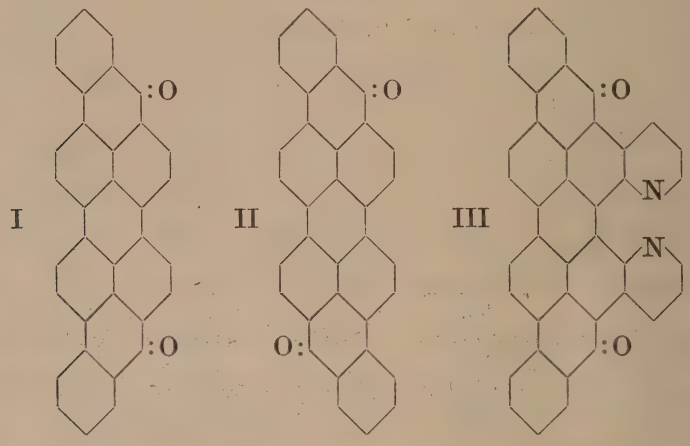
Von Verbindungen, die neben Cyananthren in diese Gruppe einzureihen wären, ist noch der Farbstoff zu nennen, der aus 1,2-Benzo-benzanthron bei

[1]) Es wurde das auf S. 10 und 774 angedeutete Bezifferungssystem zugrundegelegt. Man kann auch anders beziffern! Vgl. Zinke und Funke, B. 58, 2226 (1925).
[2]) Bally, B. 38, 196 (1905). [3]) Bad., D.R.P. 177574 (1905); Frdl. 8, 375.

der Kalischmelze entsteht, aber wohl ein Gemisch verschiedener *Dibenzoviolanthrone* ist, da das aus 1,2-Benzanthrachinon und Glycerin bereitete Ausgangsmaterial kaum einheitlich sein dürfte[1]).

Es scheint, daß man mit Gebilden dieser Art so ziemlich an der Grenze der Leistungsfähigkeit der heutigen Synthese angelangt ist. Vom Perylen aus konnte man z. B. elfkernige Systeme vom Isoviolanthron-Typus noch nicht darstellen, weil die erforderlichen Naphthoylperylene nicht erhältlich waren[2]).

## Farbstoffe.




**Indanthrendunkelblau BO, Violanthron BS,** *Violanthron* (Bad.) (I) wird durch Kalischmelze von Benzanthron erhalten[3]). Es färbt aus rotvioletter Küpe violett. Die Färbungen zeichnen sich durch besondere Wasch-, Licht- und Chlorechtheit aus.

**Indanthrenviolett RT** (Bad.) ist ein *Chlor-violanthron*, das durch Halogenieren des Violanthrons in Nitrobenzol oder Eisessig dargestellt wird[4]). Es färbt aus blauer Küpe ein wenig rotstichiger als Violanthron.

**Indanthrengrün B, Anthragrün B, Viridanthren B** (Bad.) ist ein *Aminoviolanthron*, das als solches jedoch wohl erst beim Verküpen aus dem Nitroprodukt entsteht. Dieses wird durch Nitrieren von Violanthron erhalten[5]). Es färbt aus blauvioletter Küpe grün. Der Ton des rohen Farbstoffes ist gedeckt grün; wird das Produkt jedoch einer fraktionierten Fällung aus seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure unterworfen, so wird er in eine rein grüne und eine grünlich graue Komponente zerlegt, die sich durch ihr Verhalten gegen Halogen und Aluminiumchlorid unterscheiden[6]).

**Indanthrenschwarz B** (Bad.) entsteht aus dem vorigen durch Behandeln mit Hypochlorit auf der Faser; es ist von unerreichter Echtheit[7]).

---

[1]) Bad., D.R.P. 185223 (1904); Frdl. **9**, 825.
[2]) Zinke und Funke, B. **58**, 2222 (1925).
[3]) Bad., D.R.P. 185221 (1904); Frdl. **9**, 824.
[4]) Bad., D.R.P. 177574 (1905); Frdl. **8**, 375.
[5]) Bad., D.R.P. 185222 (1904); Frdl. **9**, 830.
[6]) Bad., D.R.P. 402641 (1923); Frdl. **14**, 895.
[7]) Bad., D.R.P. 226215 (1909); Frdl. **9**, 1200.

**Indanthrenviolett R extra, Violanthren R extra,** *Isoviolanthron* (Bad.) (II), aus *Bz*-2-Chlor-benzanthron durch Schmelzen mit alkoholischem Kali darzustellen, färbt aus blauer Küpe rötlich violett, in reineren Tönen als Violanthron[1]).

**Indanthrenviolett RR extra, Indanthrenbrillantviolett RR** (Bad.) ist ein *Dichlor-isoviolanthron*, welches durch Chlorieren mit Sulfurylchlorid in Nitrobenzol gewonnen wird[2]). Es färbt aus blauer Küpe violett, ebenso

**Indanthrenviolett B extra** (Bad.), ein *Dibrom-isoviolanthron*, dessen Küpe violett ist[3]).

**Indanthrendunkelblau BJ, Cyananthren O** (Bad.) (III) entsteht aus Benzanthronchinolin durch Kalischmelze und erzeugt aus blauer Küpe violettblaue Töne von größter Echtheit[4]). Es ist der erste stickstoffhaltige, substantiv blau färbende Farbstoff.

## IV. Farbstoffe unbekannter Konstitution.

Wenn sich auch bereits in den vorangegangenen Kapiteln der eine oder der andere Farbstoff aufgeführt finden mag, dem nicht die ihm zugewiesene Formel zukommt, so bleibt überdies noch ein Rest von Küpenfarbstoffen, über deren Konstitution sich so schwer Vermutungen äußern lassen, daß sie lieber hier als Küpenfarbstoffe unbekannter Konstitution zusammengefaßt sein mögen. Es handelt sich um einige Indanthrenfarben und einige Cibanonfarben. Sämtliche Schwefelfarbstoffe der Anthracen- und Anthrachinonreihe sind noch unaufgeklärt.

**Indanthrenkupfer R** (Bad.) und

**Indanthrenorange RT** (Bad.) entstehen aus $\alpha$- und $\beta$-Acetylamino-anthrachinonen durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid[5]). Vielleicht sind es flavanthren-artig gebaute Produkte. Ersteres bildet eine rotbraune Küpe, letzteres eine braunorange gefärbte. Die Färbungen sind echt.

**Indanthrenbraun B** (Bad.), möglicherweise ein Helianthronderivat, entsteht aus 2-Amino-anthrachinon in konzentrierter Schwefelsäure mit Kupferpulver[6]). Seine Küpe ist dunkelviolett.

**Indanthrenmarron, Fuskanthren** (Bad.) bildet sich bei der Kalischmelze der Formaldehydverbindungen des 1,5- und 1,8-Diamino-anthrachinons[7]). Es färbt aus braunroter Küpe braun.

**Indanthrengrau B, Melanthren** (Bad.), durch Kalischmelze von Diamino-anthrachinon entstehend, bildet eine bräunlich grüne Küpe[8]).

**Indanthrenoliv, Olivanthren** (Bad.) entsteht in höchst einfacher Weise aus Anthracen durch Schmelzen mit Schwefel[9]). Es ist nicht chlorecht.

**Cibanongelb R** (Ciba), mit braunvioletter Küpe,

**Cibanonorange R** (Ciba), mit rotbrauner Küpe,

---

[1]) Bad., D.R.P. 194252 (1906); Frdl. **9**, 826.
[2]) Bad., D.R.P. 217570 (1909); Frdl. **9**, 827.
[3]) Bad., D.R.P. 217570 (1909); Frdl. **9**, 827.
[4]) Bad., D.R.P. 172609 (1904); Frdl. **8**, 371.
[5]) Bad., D.R.P. 198048 (1907); Frdl. **9**, 789; 274930 (1913); Frdl. **12**, 503.
[6]) Bad., D.R.P. 190656 (1906); Frdl. **9**, 786.
[7]) Bad., D.R.P. 160814 (1904); Frdl. **8**, 353.
[8]) Bad., D.R.P. 157685 (1904); Frdl. **8**, 353.
[9]) Bad., D.R.P. 186990 (1906); Frdl. **9**, 806. — Vgl. Cassella, D.R.P. 242029 (1910); 247416 (1911); Frdl. **10**, 734; 396401 (1922); Frdl. **14**, 889.

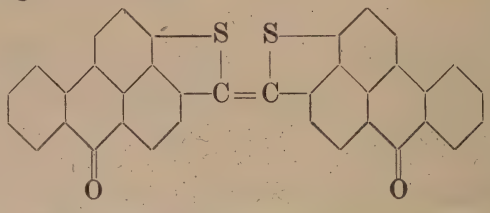
**Cibanonbraun B** (Ciba), mit gelbbrauner Küpe, leiten sich vom 2-Methyl-anthrachinon und bestimmten Derivaten desselben, wie 1-Amino-2-methyl-anthrachinon, ab, aus denen sie durch Schwefeln gewonnen werden[1]).

**Cibanonblau 3 G** (Ciba), mit olivefarbener Küpe, entsteht aus 2-Methyl-benzanthron durch Schmelzen mit Schwefel[2]),

**Cibanongrün B** (Ciba), mit blauvioletter Küpe, aus Methyl-benzanthron durch Erhitzen mit Natriumtetrasulfid[3]).

**Cibanonschwarz B** (Ciba), ein äußerst echtes (chlorechtes) Schwarz, entsteht aus vorigem durch Behandeln mit Hypochlorit auf der Faser.

Sämtliche genannten Schwefelfarbstoffe dürften den Schwefel in cyclischer Bindung enthalten. Für Cibanonblau 3 G wurde z. B. folgende Konstitution als möglich erachtet:




Weitere Beispiele für Farbstoffe unbekannter Konstitution siehe Literatur[4]).

## V. Die Stammverbindungen der kondensierten Anthracene.

Die meisten dieser Verbindungen sind bereits im Zusammenhang mit den Chinonen und Anthronen in den vorangehenden Kapiteln behandelt worden, und es sollen hier nur außer einer Zusammenstellung der beschriebenen Verbindungen einige Bemerkungen über ihre allgemeinen Eigenschaften Platz finden. Praktisch sind die Verbindungen ohne jede Bedeutung; sie interessieren nur als Grundsubstanzen wichtiger Anthrachinonderivate und wegen ihrer Beziehungen zu diesen.

Ihre **Darstellungsweisen** beschränken sich auf die *Reduktion* der zugehörigen Anthrachinone und Anthrone und auf direkte *Synthesen* vom Anthracen aus.

Die Reduktion ist ausgeführt worden durch Zinkstaubdestillation bei Verbindung I, II, III, VII, X, XI, XX,
mit Jodwasserstoff (und Phosphor) bei Verbindung IV, VIII, XIII, XV, XVI, XX,
mit Zinkstaub und Ammoniak bei Verbindung I, IX,
mit verschiedenen Mitteln in saurer Lösung bei Verbindung XXI, XXII.

Direkt synthetisiert wurden die Azine; das Anthro-phenazin (XII) aus 1,2-Anthrachinon und *o*-Phenylen-diamin, das Anthrazin (XIII) aus demselben Chinon und 1,2-Diamino-anthracen:

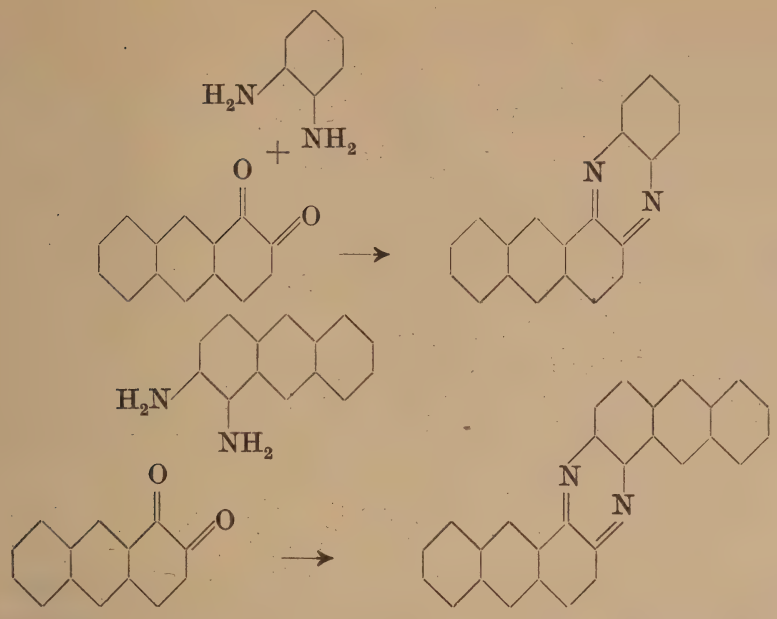
---

[1]) Ciba, D.R.P. 204958 (1907); Frdl. 9, 807; 209231 (1907); Frdl. 9, 810; 209232 (1908); Frdl. 9, 814; 209233 (1908); Frdl. 9, 815; 213506 (1908); Frdl. 9, 813; 223176 (1909); Frdl. 10, 747. — Schaarschmidt und Lewyeff, J. pr. [2] 113, 48 (1926).

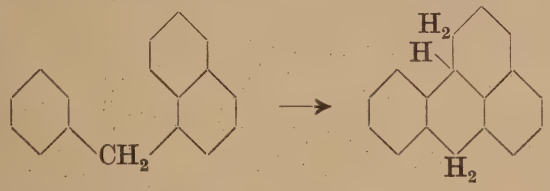
[2]) Ciba, D.R.P. 209351 (1908); Frdl. 9, 836; 254098 (1911); Frdl. 11, 699.

[3]) Ciba, D.R.P. 261557 (1912); Frdl. 11, 701; 265194 (1912); Frdl. 11, 702.

[4]) Bayer, D.R.P. 142512 (1899); Frdl. 7, 213. — Ciba, D.R.P. 208559 (1908); Frdl. 9, 814. — Bad., D.R.P. 211383 (1903); Frdl 9, 791. — Höchst, D.R.P. 229042 (1909); Frdl. 10, 753. — Schaarschmidt, D.R.P. 250091 (1911); Frdl. 11, 705. — Griesh.-El., D.R.P. 287907 (1913); Frdl. 12, 504.

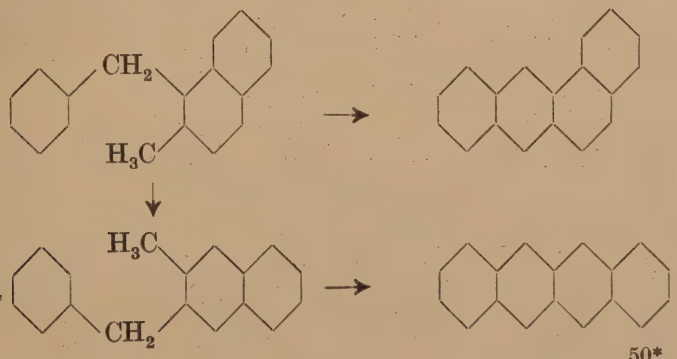


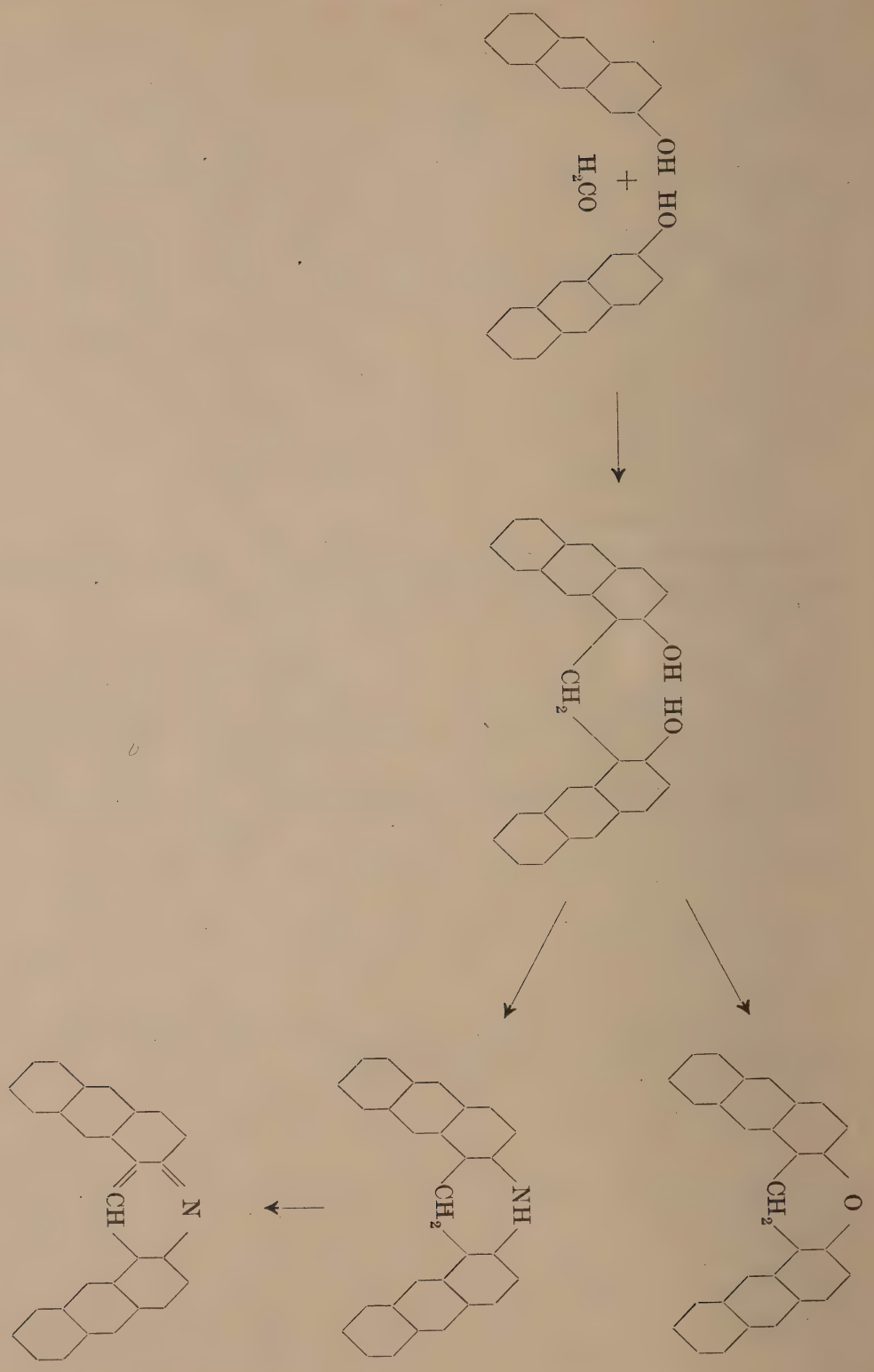
Pyrogen können Dihydro-Benzanthren, Perylen und die beiden Benzanthracene entstehen; ersteres aus 1-Benzyl-naphthalin:



Perylen aus 1,1′-Dinaphthyl und sogar Naphthalin:

1,2-Benzanthracen entsteht neben ganz wenig 2,3-Benzanthracen (durch Umlagerung) aus 1-Benzyl-2-methyl-naphthalin:




OH
HO
H2CO
+
CH2
OH
HO
CH2
O
NH
CH2
N
CH

Eine ganz spezielle Darstellungsweise führt zu den Acridinen und Xanthenen (XVII—XIX), nämlich die Kondensation von 2-Anthrol mit Aldehyden zu Dianthranyl-methanderivaten und darauffolgender Ringschluß mittels Phosphoroxychlorid (zu Xanthenen) oder mittels Ammoniak (zu Acridinen). (Siehe nebenstehendes Schema.)

Von den **Eigenschaften** der Stammverbindungen interessieren vor allem *Farbe* und *Fluoreszenz* (sowie Halochromie-Erscheinungen).

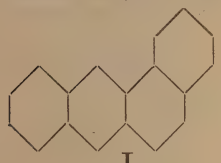
Die *Kohlenwasserstoffe* sind zum Teil ausgesprochen *farbig*. Kaum gefärbt (teils wohl nur durch Verunreinigungen) sind die Benzanthracene. Nur schwach gelb ist auch Benzanthren (III), das nur einmal in *peri*-Stellung mit Benzol kondensierte Anthracen, ausgesprochen gelb ist aber Perylen (VI), das zweimal in *peri*-Stellung kondensierte Anthracen (oder genauer: Dihydroanthracen). Eine Eigenfarbe besitzen ferner noch Dibenzo-pyren (VII) und das noch höhermolekulare Dihydro-pyranthren (VIII).

Ausgesprochen gelb ist übrigens auch 2,2′-Dianthryl:

obwohl es kein „kondensiertes" Anthracen im Sinne der hier behandelten Verbindungen ist.

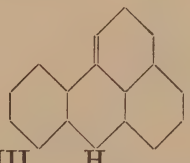
Bei den *Heterocyclen* kommen sogar die Farben rotbraun und braun vor (vgl. Tabelle 72, S. 791). Interessant ist die sich auch hier wiederfindende, aus der Indanthrenchemie bekannte Tatsache, daß das Hydroazin tiefer gefärbt sein kann als das Azin: N-Dihydro-anthrazin (XIV) ist rotbraun, Anthrazin (XIII) nur gelbbraun.

Halochromie-Erscheinungen zeigen besonders schön die konzentrierten schwefelsauren Lösungen von Perylen (VI), Dihydro-pyranthren (VIII), Flavanthrin (XV) und Pyranthridin (XVI).



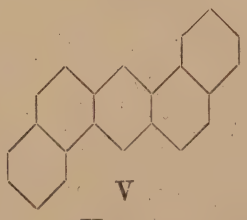
I

II



III $H_2$

IV

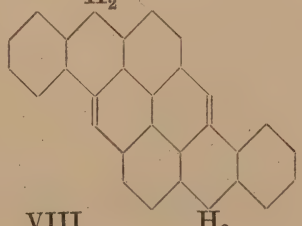


V

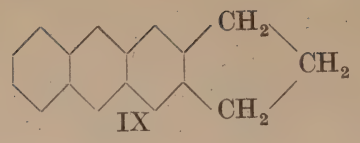
VI

VII

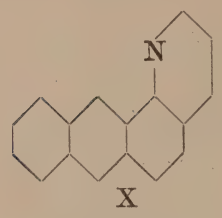
$H_2$



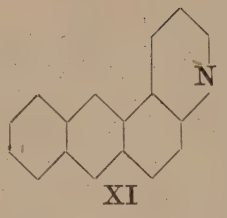
VIII $H_2$



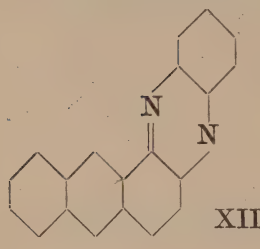
IX



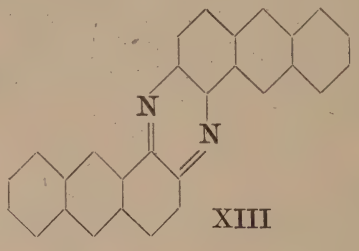
X



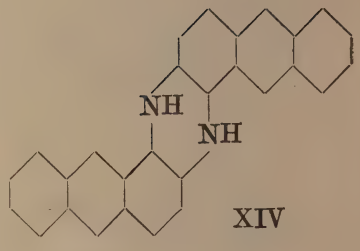
XI



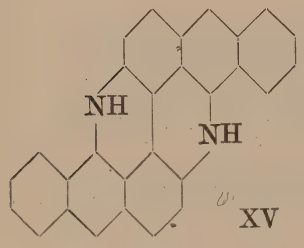
XII



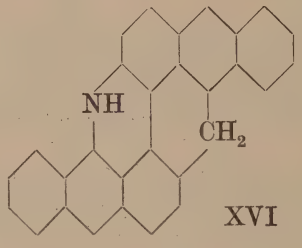
XIII



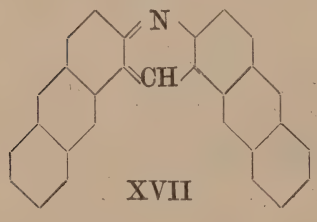
XIV



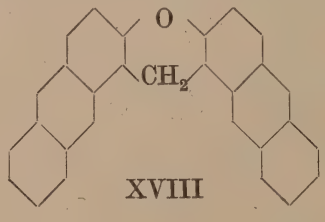
XV



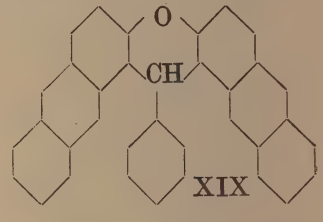
XVI



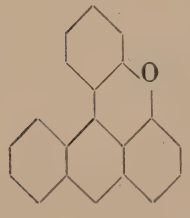
XVII



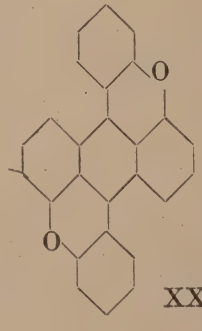
XVIII



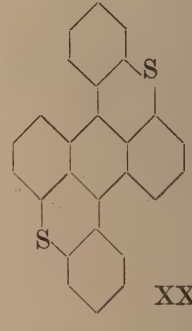
XIX



XX



XXI



XXII

Fluoreszenz ist bei den kondensierten Anthracenen sehr oft zu finden; sie erreicht bei manchen der Verbindungen eine ungewöhnliche Intensität.

## Tabelle 72. Die Stammverbindungen der kondensierten Anthracene.

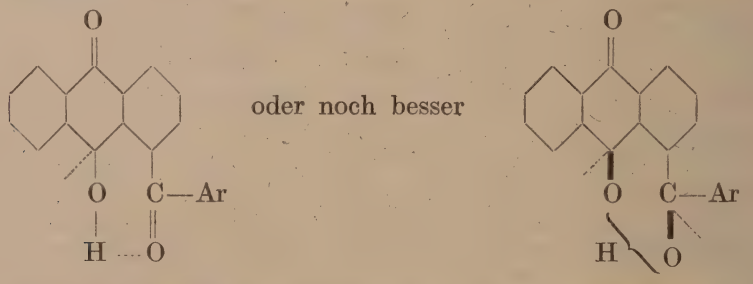
| Die Zahlen beziehen sich auf die umseitige Formelübersicht | Schmelzpunkt | Farbe | Lösungsfarbe in $H_2SO_4$ | Autor |
|---|---|---|---|---|
| 1,2-Benzanthracen (I) | 158—159° | hellgelb | — | Dziewónski u. Ritt, Bl. Int. Ac. Pol. Sc. L. **1927**, 81. — Barnett u. Matthews, Ch. N. **130**, 339. |
| | 141° | | | Elbs, B. **19**, 2209 |
| 6-Methyl-1,2-benzanthracen | 127° | hellgelb | — | Dziewónski u. Ritt, Bl. Int. Ac. Pol. Sc. L. **1927**, 81 |
| 8-Methyl-1,2-benzanthracen | 145° | zitronengelb | — | Dziewónski u. Ritt, Bl. Int. Ac. Pol. Sc. L. **1927**, 81 |
| 2,3-Benzanthracen (II) (Naphthacen) | 341° | hellgelb | grünlich | Deichler u. Weizmann, B. **36**, 547 |
| | 335—336° | | | Dziewónski u. Ritt, Bl. Int. Ac. Pol. Sc. L. **1927**, 81 |
| Benzanthren (III) | 84° | schwach gelb | rot | Bally u. Scholl, B. **44**, 1656 |
| 1,2,4,5-Dibenzanthracen (IV) es | 262° | — | — | Weitzenböck u. Klingler, M. **39**, 315 |
| 2,3,5,6-Dibenzanthracen (V) | 270—271° | gelblich | — | Philippi, M. **35**, 375 |
| Pervlen (VI) | 264—265° | gelb | tief rotviolett | Scholl u. Weitzenböck, B. **43**, 2202 |
| 4,5;8,9-Dibenzpyren (VII) | 281,5—282° | grünlich gelb | blau | Scholl u. Neumann, B. **55**, 118 |
| Dihydro-pyrant[illegible]ren (VIII) | > 360° | gelbgrün | violettblau | Scholl, B. **43**, 346 |
| 4,4'-Dimethyl-dihydro-pyranthren | — | braun | violett | Sedoll, B. **43**, 346 |
| *lin.* Hydrindanthracen (IX) | 242—243° | — | — | v. Braun, Kirschbaum u. Schuhmann, B. **53**, 155 |
| 1(N),2-Pyridino-anthracen (X) ($\alpha$-Anthrachinolin) | 126,5—128° | farblos | — | Pollak, Chem. Z. **19**, 1229 |
| 1,2(N)-Pyridino-anthracen (XI) ($\beta$-Anthrachinolin) | 170° Sdp. 446° | farblos | — | Graebe, A. **201**, 333 |
| 1,2-Anthro-phenazin (XII) | 221—222° | dunkelgelb | blaugrün | Lajodzinski, A. **342**, 83 |
| 1,2,2',1'-Anthrazin (XIII) | ca. 390° (korr.) | gelbbraun | schwarzbraun | Scholl u. Berblinger, B. **36**, 3442 |
| N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrazin (XIV) | — | rotbraun | dunkelgrün | Scholl, B. **40**, 937 |
| Flavanthrin (XV) | — | braun | grünblau | Scholl, B. **41**, 2327 |
| Pyranthridin (XVI) | 370° | rot | dunkelblau | Scholl u. Dischendorfer, B. **51**, 441 |
| 1,2,1',2'-Di-anthracen-acridin (XVII) | 348—349° (korr.) | braungelb | — | Ullmann u. Ürményi, B. **45**, 2267 |
| 1,2,1',2'-Di-anthracen-xanthen (XVIII) | 322—323° (korr.) | gelb | — | Ullmann n. Üsményi, B. **45**, 2266 |
| *ms*-Methyl-1,2,1',2'-Di-anthracen-xanthen | 274° (korr.) | gelblich | — | Ullmann u. Ürmenyi, B. **45**, 2264 |
| *ms*-Phenyl-1,2,1',2'-Di-anthracen-xanthen (XIX) | 278° (korr.) | gelblich | — | Ullmann u. Ürmenyi, B. **45**, 2264 |
| Coeroxen (XX) | 153° | tiefgelb | rot | Decker, A. **348**, 228 |
| Coerbioxen (XXI) | — | orangerot | — | Decker u. Fellenberg, A. **356**, 333 |
| Coerbithien (XXII) | — | orangerot | — | Decker u. Fellenberg, A. **356**, 336 |

# E. Radikale der Anthracenchemie.

## I. Die Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle (Aroyl-oxanthronyle).

Schaarschmidt[1]) beobachtete, daß *p*-Chlor-benzoyl-1-anthrachinon mit Aluminium- oder Kupferpulver und konzentrierter Schwefelsäure oder mit Zink und Ammoniak tiefviolette Verbindungen von wundervoller Fluoreszenz liefert, welche mit Hydrosulfit verküpbar sind. Zur Erklärung dieses Verhaltens nahm er Pinakonbildung am Benzoyl-carbonyl an. Scholl[2]) wiederholte seine Versuche und kam zu dem Ergebnis, daß der Angriff nicht am Benzoyl-carbonyl, sondern an einem *ms*-Carbonyl erfolgt, daß ferner das Molekulargewicht nur halb so groß ist wie Schaarschmidt angenommen hatte. Durch Titration mit Brom, von dem drei Atome ohne Bildung eines Perbromides aufgenommen werden, konnte er zeigen, daß die Verbindung 13 Wasserstoffatome und somit dreiwertigen Kohlenstoff enthält. Er betrachtete sie als ersten Vertreter einer neuen Klasse von Radikalen, die er Oxanthronyle nannte.

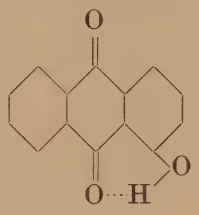
Diese Oxanthronyle unterscheiden sich von den Triarylmethylen und Metall-Ketylen durch *geringe Empfindlichkeit gegen freien Sauerstoff*, vor allem aber durch die Eigenschaft, bei der Titration mit Brom drei Atome Brom, bei der Titration mit $HMnO_4$ drei Hydroxyle zu verbrauchen. Sie verhalten sich also hierbei scheinbar wie dreiwertige Radikale. Ihre wahre Einwertigkeit kommt direkt zum Ausdruck bei der Titration mit Monosulfopersäure. Die *feinere Struktur* der neuen Radikale sollten folgende Formeln[3]) symbolisieren:




Die letzte Formel sollte besagen, daß der den innerkomplexen Siebenring schließende Wasserstoff durch gleichgroße Kräfte an die beiden Sauer-

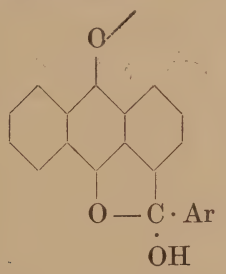
[1]) Schaarschmidt, B. **48**, 834 (1915); B. **48**, 973 (1915); B. **49**, 386 (1916).
[2]) Scholl, B. **54**, 2376 (1921); B. **56**, 919 (1923). — Scholl und Hähle, B. **56**, 1065 (1923). — Scholl, Dehnert und Semp, B. **56**, 1633 (1923).
[3]) Scholl, B. **56**, 919 (1923).

stoffatome gebunden ist. Die der freien Radikalvalenz entsprechende Affinität ist also nicht auf ein dreiwertiges, sondern auf zwei Kohlenstoffatome verteilt. Die Oxanthronyle konnten danach in eine Reihe gesetzt werden mit den α-Oxy-anthrachinonen, die auf Grund ihrer Unfähigkeit, Pyridiniumsalze zu bilden und ihrer schweren Acetylierbarkeit sowie Alkylierbarkeit auch als Innerkomplex-Verbindungen aufgefaßt werden können:

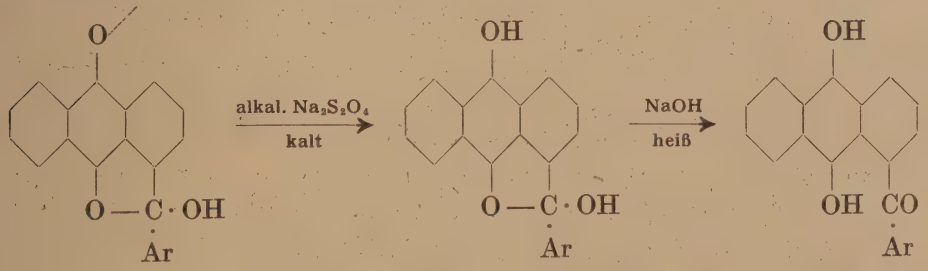


Die α-Oxy-anthrachinone und die α-Aroyl-oxanthronyle wären also gewissermaßen „Pseudophenole" oder „Kryptophenole".

Spätere Untersuchungen[1]) lehrten freilich Eigenschaften der Radikale kennen, die nicht mehr mit der Innerkomplexringformel in Einklang zu bringen waren, während auf der anderen Seite die größte Ähnlichkeit mit den Aryl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azylen (vgl. S. 795) unverkennbar war. Die sog. Aroyl-oxanthronyle sind also nicht als Derivate des Oxanthrons mit dreiwertigem Kohlenstoff, sondern als Derivate des Anthrahydrochinons mit einwertigem Sauerstoff aufzufassen:



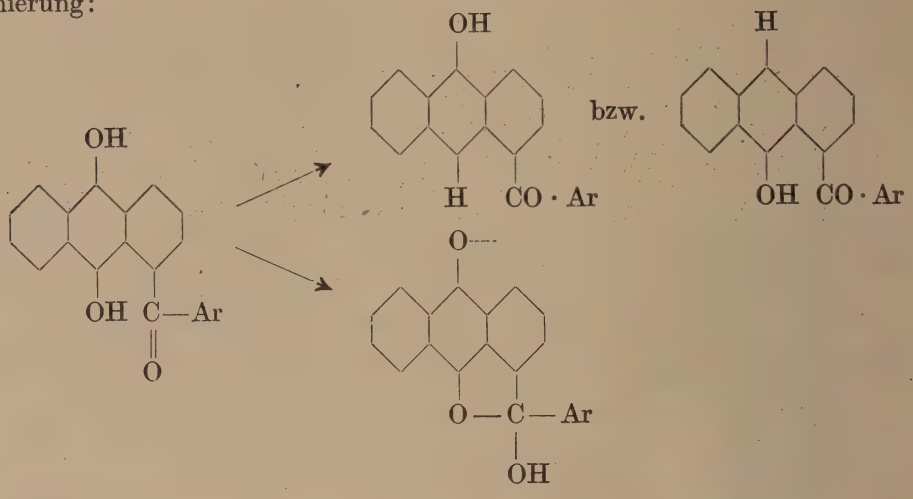
Diese neue Formel erklärt ohne weiteres die Erscheinung, daß die Radikale in der Kälte Küpen bilden, aus denen durch Luft wieder die Radikale zurückgebildet werden, daß die heiß erzeugten Küpen jedoch mit Luft die Aroyl-anthrachinone liefern (s. auch unten):




Die *Darstellung* der Radikale kann nach Schaarschmidt durch Reduktion der α-Aroyl-anthrachinone mit Kupfer oder Aluminium und kon-

[1]) Scholl, Ann. acad. scient. Fennicae, Serie A, Tom 29, Nr. 13.

zentrierter Schwefelsäure oder auch mit Zink und Ammoniak erfolgen; nach Scholl bilden sie sich auch durch Einwirkung von Zinnchlorür in Eisessig oder Ferrosulfat und Salzsäure in Eisessig. Eine bessere Darstellungsweise, welche reinere Produkte in annehmbarer Ausbeute liefert, fanden Scholl und Hähle[1]) in einer indirekten Methode, nämlich in der Bildung aus α-Aroylanthrahydrochinonen durch Dehydratation als Teilvorgang einer Disproportionierung:




Die erforderlichen Hydrochinone gewinnt man aus den Anthrachinonen mit Zink und Eisessig unter einer Kohlensäureatmosphäre. Man disproportioniert sie dann durch Erhitzen mit Säuren, am besten Salzsäure. Die Produkte können aus Acetanhydrid umkrystallisiert werden.

Bei der *Verküpung mit Hydrosulfit* können zwei Stadien beobachtet werden: bei kurzem Erwärmen entsteht eine rotbraune Lösung, an deren Oberfläche sich das Ausgangsmaterial in Gestalt einer blauen Blume zurückbildet; die Lösung enthält also noch eine Verbindung mit ungesprengtem Hydrofuranring. Erst bei längerem Erwärmen entsteht dann die Küpe des Aroylanthrachinons. In organischer Lösung sind die Radikale luftempfindlich, unter Kohlensäure dagegen auch bei höherer Temperatur beständig. Mit *p*-Benzochinon bilden sie farblose *Additionsprodukte*, die beim Erhitzen in ihre Bestandteile dissoziieren.

Jod wirkt in Lösung bei Zimmertemperatur nur sehr langsam ein, Chlor und Brom dagegen sofort.

**Übersicht über die Farbe und Fluoreszenz der Lösungen von Aryl-oxy-perihydrofurano-anthroxylen:**

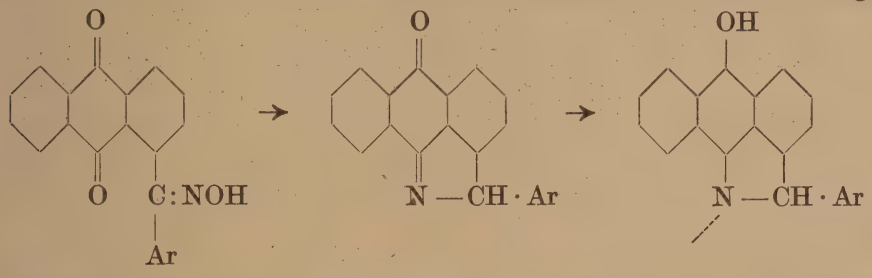
| | Ar | $C_6H_5$ | $C_6H_4 \cdot CH_3$ (*p*) | $C_6H_3(CH_3)_2$ (*m*) | $C_6H_4 \cdot OCH_3$ | $C_6H_4 \cdot Cl$ | $C_6H_4 \cdot C_6H_5$ | $C_{10}H_7$ (α) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| in Benzol | Farbe | rotviol. | blauviol. | rotviol. | blau | rotviol. | viol.-blau | rotviol. |
| | Fluoresz. | leucht.rot | rot | rot | keine | leucht.rot | rot | rot |
| in Alkohol | Farbe | blau | blau | blau | grünblau | viol.-blau | blau | viol.-blau |
| | Fluoresz. | keine | keine | keine | keine | keine | keine | keine |

[1]) Scholl und Hähle, B. **56**, 1065 (1923).

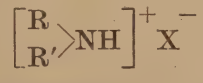
## II. Die Aryl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azyle.

Wenn man die gelbe alkoholische Lösung eines Aryl-α-anthrachinonyl-ketoxims bei gewöhnlicher Temperatur mit Zinkstaub und Ammoniak behandelt, so entsteht die blaue Lösung einer schwachen Säure, die beim Einleiten von Kohlensäure als violettblauer Niederschlag ausfällt. Besonders eingehend wurde die Verbindung aus *m*-Xylyl-1-anthrachinonyl-ketoxim untersucht[1]).

Molekulargewichtsbestimmung und Ergebnis der Permanganat- und Brom-Titration weisen darauf hin, daß in den Verbindungen freie Radikale vorliegen,



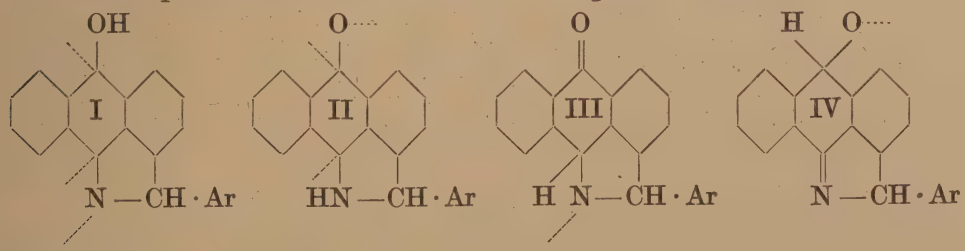

und in der Tat zeigen sie die typischen Eigenschaften organischer Radikale. Sie übertreffen allerdings in ihrer Haltbarkeit alle bisher bekannten Radikale, selbst die Oxy-hydrofurano-anthroxyle (Aroyl-oxanthronyle). Im Dunkeln sind die Verbindungen *auch unter Sauerstoff tagelang haltbar*, unter Stickstoff bedeutend länger noch. Sie können *benzoyliert*, sie können ferner durch Laugen oder Säuren in *Salze* übergeführt werden, ohne ihre Radikalnatur einzubüßen. Die Salze mit Mineralsäuren sind als „*Azyliumsalze*" aufzufassen:




mit koordinativ dreiwertigem Stickstoff, da sie mit Wasser sofort wieder die Radikale liefern.

So groß nun die Luftbeständigkeit dieser Radikale ist, so gering ist ihre Lichtbeständigkeit. Im direkten Sonnenlicht werden die Lösungen in kürzester Zeit entfärbt.

In festem Zustande sind die Radikale tief *violettblau* gefärbt; sie lösen sich in Kohlenwasserstoffen *rot mit lebhafter Fluoreszenz*, in hydroxylhaltigen Medien *blau ohne Fluoreszenz*. Die nächstliegende Annahme zur Erklärung dieser Verschiedenheiten in der Farbe der Lösungen und in ihrer Beständigkeit gegen Licht ist, daß es sich um allelotrope Gemische mit verschiedener Gleichgewichtslage in verschiedenen Lösungsmitteln im Sinne der Anthron-Anthranol-Desmotropie handle, also um Gemische folgender Formen:

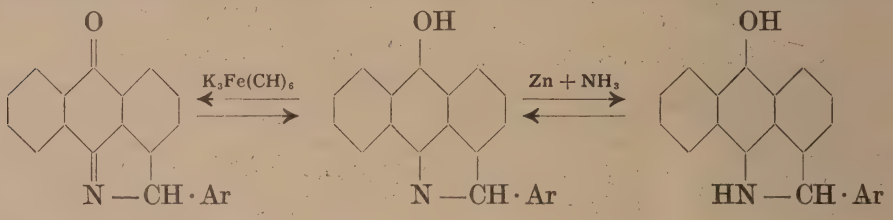



[1]) Scholl, B. **60**, 1236 (1927). — Scholl, Stix und Semp, B. **60**, 1686 (1927).

Die fluoreszierenden Lösungen würden also vorwiegend die Anthranolformen I und II, die nicht fluoreszierenden die Keto- bzw. ketoiden Formen III und IV enthalten.

Verschiedene Gründe sprechen jedoch dafür, daß sämtliche Lösungen nur die Form des festen Radikals (I) enthalten. Die Farbenunterschiede scheinen vielmehr darauf zu beruhen, daß in den roten Lösungen vorwiegend freie Radikal-Moleküle, in den blauen Lösungen vorwiegend solvatisierte Moleküle enthalten sind. Das feste Radikal entspricht in Farbe und Fluoreszenzlosigkeit den blauen Solvaten.

Das nächste *Oxydationsprodukt* der Radikale (I), das *Aryl-pyrroleninoanthron* (II) (durch Oxydation mit Kaliumferricyanid erhältlich), sowie das nächste *Reduktionsprodukt*, das *Aryl-pyrrolino-anthranol* (III) (durch Entfärbung der blauen Lösungen mit Zinkstaub und Ammoniak entstehend) sind durch große Unbeständigkeit ausgezeichnet. Ersteres geht durch Autoreduktion, letzteres durch Luftoxydation sehr rasch wieder in das Radikal über:




*Die bemerkenswerteste Eigenschaft*, durch die sich die Radikale wie die Oxy-hydrofurano-anthroxyle (Aroyl-oxanthronyle) von allen andern bekannten freien Radikalen unterscheiden, ist, daß sie, auf Farblosigkeit titriert, von Permangansäure 3 Hydroxyle, von Brom 3 Bromatome verbrauchen, davon eines zur Absättigung des Radikalstickstoffs, die andern beiden für die Absättigung des *ms*-Kohlenstoffatoms. Bei der Titration mit Chromsäure werden nur 2 Äquivalente Sauerstoff verbraucht.

# Patentregister[1]).

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Friedländer Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 3565 | Przibram | 1878 | 1 | 310 | Alizarin- und Purpurin-sulfosäure 398, 405 |
| 6526 | Przibram | 1878 | 1 | 310 | Farbstoffe aus Nitro-anthrachinonen und Schwefelsäure 312, 414 |
| 15616 | Prud'homme | 1881 | 1 | 311 | Farbstoffe aus Nitro-alizarin und Schwefelsäure 405 |
| 17627 | Höchst | 1881 | 1 | 308 | Alizarinschmelze mit Zusatz von Erdalkalisalzen 308 |
| 17695 | Bad. | 1881 | 1 | 168 | Alizarinblau S 670, 672 |
| 21178 | Agfa | 1882 | 1 | 538 | Azofarbstoffe aus Anthrolen 114, 115, 299 |
| 23008 | Bad. | 1882 | 1 | 169 | Alizarinblau S 670, 672 |
| 26197 | Majert | 1883 | 1 | 171 | Anthrachinon-chinoline 665 |
| 38417 | Remy & Erhart | 1886 | 1 | 304 | Reinigung von Anthracen mit Ölsäure 40 |
| 38454 | Leverkus | 1886 | 1 | 309 | Pulveriges Alizarin mit Glycerinzusatz 351 |
| 42053 | Chem. Fabr. A. G. | 1887 | 1 | 305 | Reinigung von Anthracen mit Pyridin- und Anilinbasen 40 |
| 46654 | Bad. | 1888 | 2 | 111 | Oxy-alizarinblau 666 |
| 47252 | Bad. | 1888 | 2 | 116 | Alizarinindigblau 667, 672 |
| 50164 | Bayer | 1888 | 2 | 118 | Alizarinblau-$\alpha$-sulfosäure; Alizarin-6- und 7-sulfosäure 320, 403, 406, 668 |
| 50708 | Bayer | 1888 | 2 | 120 | Alizarinblau-$\beta$-sulfosäure 406 |
| 54390 | Bad. | 1890 | 2 | 118 | Alizarinblau S 670 |
| 54624 | Höchst | 1890 | 2 | 122 | 6- und 7-Oxy-alizarinblau 667, 672 |
| 56951 | Bayer | 1890 | 3 | 269 | Alizarin-6 und 7-sulfosäure 298, 333, 403 |
| 56952 | Bayer | 1890 | 3 | 269 | Alizarin-3,6 und 3,7-disulfosäure 399, 401, 403 |
| 58480 | Bayer | 1890 | 3 | 250 | Alizarinblau des Alizarinbordeaux 394, 396, 667 |
| 59190 | Höchst | 1891 | 3 | 249 | Nitro- und Amino-alizarinblau 668, 671 |
| 60855 | Bayer | 1890 | 3 | 198 | Alizarinbordeaux aus Alizarin 322, 323, 326, 328, 366, 370 |
| 61919 | Bayer | 1890 | 3 | 233 | Amino-oxy-anthrachinone (OH $\rightarrow$ $NH_2$) 414 |
| 62018 | Bayer | 1890 | 3 | 212 | Alizarincyanin R aus Bordeaux 323, 329, 367 |
| 62019 | Bayer | 1890 | 3 | 235 | Alizarincyanin G (OH $\rightarrow$ $NH_2$) 439, 536 |
| 62504 | Bayer | 1890 | 3 | 213 | Cyanine aus Bordeaux 367 |
| 62505 | Bayer | 1890 | 3 | 214 | Sulfosäuren und Dichinone der Cyanine 329, 333, 367, 398, 405 |
| 62506 | Bayer | 1890 | 3 | 215 | Alizarincyanin R 329, 367 |
| 62531 | Bayer | 1890 | 3 | 199 | Heptaoxy-anthrachinon aus Rufigallussäure 326, 372 |
| 62703 | Höchst | 1891 | 3 | 247 | Alizarinblau mittels Aldehyden 666 |
| 63692 | Bayer | 1890 | 3 | 200 | Sulfosäuren der Bordeaux 398 |

[1]) Auf einige minder wichtige, oft auch unklare Patente konnte im Text nicht eingegangen werden. Bei solchen Patenten finden sich in diesem Register die Zahlen derjenigen Seiten in Klammern, auf die das Patent inhaltlich am ehesten gehört.

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 63693 | Bayer | 1890 | 3 | 201 | Bordeaux aus Chinizarin und Purpuroxanthin 327, 366 |
| 64418 | Bayer | 1890 | 3 | 205 | Hydroxylierung von Alizarin, Chinizarin, Purpurin usw. 322, 329, 367 |
| 64876 | Bayer | 1890 | 3 | 235 | Alizarincyanin G 414 |
| 65182 | Bayer | 1890 | 3 | 207 | Hydroxylierung von Anthrachinon 224, 325, 367 |
| 65375 | Bayer | 1891 | 3 | 208 | Hydroxylierung von Anthrachryson 329, 367 |
| 65453 | Bayer | 1891 | 3 | 209 | Hydroxylierung von *sym.* Dioxy-benzoesäure 324, 367 |
| 65569 | Bayer | 1890 | 3 | 236 | Sulfosäure des Alizarincyanin G 414 |
| 65650 | Bayer | 1890 | 3 | 234 | Sulfosäuren von Amino-oxy-anthrachinonen 414 |
| 66153 | Bayer | 1891 | 3 | 215 | Dichinone des Alizarin-penta- und -heacyanins 324, 329, 342, 367, 370, 372, 533, 534, 536 |
| 66811 | Höchst | 1892 | 3 | 261 | 4-Nitro-alizarin 393, 446, 462 |
| 66917 | Bayer | 1891 | 3 | 234 | Amino-oxy-anthrachinon aus Hexaoxy-anthrachinon 414 |
| 67061 | Bayer | 1890 | 3 | 203 | Hydroxylierung von Anthrarufin, Oxyflavopurpurin usw. 328, 365 |
| 67063 | Bayer | 1891 | 3 | 203 | Hydroxylierung von Erythroxyanthrachinon 326, 367 |
| 67102 | Bad. | 1891 | 3 | 254 | Anthracenblau 312, 367 |
| 67470 | Höchst | 1892 | 3 | 252 | Alizaringrün S 666, 672 |
| 68112 | Bayer | 1891 | 3 | 237 | Amino-oxy-anthrachinone aus Dichinonen 439, 536 |
| 68113 | Bayer | 1891 | 3 | 219 | Dichinone des Hexaoxy-anthrachinons und des Dioxy-alizarinblaus 533, 534, 536, 666 |
| 68114 | Bayer | 1891 | 3 | 220 | Hydroxylierung von Oxyanthrarufin; Dichinone 363, 367, 533 |
| 68123 | Bayer | 1891 | 3 | 222 | Hydroxylierung von Anthrachryson; Dichinon 329, 367, 533 |
| 68474 | Bayer | 1892 | 3 | 194 | Reinigung von Anthracen mit $SO_2$ 40, 214 |
| 68649 | Höchst | 1891 | 3 | 249 | Alizarinblau mittels Formaldehyds 666 |
| 68775 | Bayer | 1890 | 3 | 209 | Hydroxylierung von 9,10-Dihalogen-anthracen 324 |
| 69013 | Bayer | 1891 | 3 | 204 | Hydroxylierung von Dioxy-anthragallol (329) |
| 69388 | Bayer | 1892 | 3 | 211 | Hexaoxy-anthrachinon aus Pentacyanin 329, 367 |
| 69835 | Bayer | 1891 | 3 | 211 | Hydroxylierung von Anthron und Polybrom-anthracenen 324 |
| 69842 | Bayer | 1892 | 3 | 223 | Hydroxylierung verschiedener Di-, Tri- und und Tetraoxy-anthrachinone, Dichinone 328, 329, 367 |
| 69933 | Bayer | 1892 | 3 | 224 | Hydroxylierung von $\beta$-Nitro-oxy-anthrachinonen; Dichinone 322 |
| 69934 | Bayer | 1892 | 3 | 226 | Sulfosäuren der Cyanine und des Hexaoxy-anthrachinons; Dichinone 398 |
| 70234 | Bayer | 1891 | 3 | 230 | Farbstoffe aus Dichinonen und Phenolen 324, 536 |
| 70515 | Höchst | 1892 | 3 | 262 | 4-Nitro-anthrapurpurin und -flavopurpurin 394, 396 |
| 70665 | Höchst | 1892 | 3 | 253 | 6- und 7-Oxy-alizaringrün 667 |
| 70782 | Bayer | 1891 | 3 | 266 | Nitro-oxy-anthradichinone 394, 395 |
| 70803 | Höchst | 1892 | 3 | 242 | Anthrachryson-disulfosäure 401, 405 |
| 70806 | Höchst | 1892 | 3 | 243 | Dinitro-anthrachryson-disulfosäure 395, 406 |
| 71306 | Bayer | 1891 | 3 | 232 | Farbstoffe aus Dichinonen und Phenolen 324, 536 |
| 71435 | Bad. | 1892 | 3 | 255 | Anthracenblau 312 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 71964 | Höchst | 1893 | 3 | 244 | Dinitro-anthrachryson 298, 395, 396, 406 |
| 72204 | Bayer | 1891 | 3 | 239 | Amino-oxy-anthrachinone aus Cyaninen, Alizaringrün usw. 414 |
| 72226 | Soc. St. Denis | 1893 | 3 | 195 | Anthracen-monosulfosäure 44, 110, 111 |
| 72552 | Höchst | 1893 | 3 | 245 | Reduktion des Tetranitro-anthrachrysons 408, 409, 462 |
| 72685 | Bad. | 1892 | 3 | 256 | Anthracenblau 312 |
| 73605 | Höchst | 1892 | 3 | 246 | Tetranitro-anthrachryson 394, 396 |
| 73684 | Höchst | 1893 | 3 | 246 | Reduktion der Dinitro-anthrachryson-disulfosäure 409, 451, 520, 523 |
| 73860 | Höchst | 1893 | 3 | 268 | Nitro-oxy-anthrachinon aus Dinitro-anthrachinon 395 |
| 73942 | Bayer | 1892 | 3 | 228 | Dichinone aus Amino-oxy-anthrachinonen 534 |
| 73961 | Soc. St. Denis | 1893 | 3 | 196 | Anthracen-disulfosäure 110, 111, 300 |
| 74212 | Höchst | 1893 | 3 | 263 | $\alpha$-Nitro-alizarin-sulfosäure 393, 406 |
| 74353 | Bayer | 1892 | 3 | 229 | Hydroxylierung durch Elektrolyse 323, 325, 327, 329, 367 |
| 74431 | Höchst | 1892 | 3 | 264 | 4-Nitro-alizarin 393 |
| 74562 | Bayer | 1893 | 3 | 266 | $\beta$-Nitrierung der Borsäureester von Oxyanthrachinonen 393, 394, 396 |
| 74598 | Bayer | 1893 | 3 | 264 | $\alpha$-Nitrierung der Arsensäureester von Oxyanthrachinonen 344, 393, 394 |
| 75054 | Höchst | 1893 | 3 | 268 | 1-Methoxy- aus 1-Nitro-anthrachinon 311, 346 |
| 75076 | Bayer | 1893 | 3 | 241 | Alkylierung von $\alpha$-Amino-alizarin 416 |
| 75288 | Höchst | 1893 | 3 | 260 | 2-Chlor-anthrachinon (Synthese) 242, 273, 278 |
| 75490 | Höchst | 1893 | 4 | 337 | Hexaoxy-anthrachinon-disulfosäure aus Dinitro-anthrachryson-disulfosäure 317, 333, 397, 405, 406 |
| 76262 | Bad. | 1892 | 3 | 257 | Anthracenblau 313 |
| 76280 | Soc. St. Denis | 1893 | 4 | 270 | Anthracen-disulfosäure 110, 111 |
| 76941 | Bad. | 1892 | 4 | 285 | Anthracenblau 312, 315 |
| 77179 | Höchst | 1893 | 4 | 330 | 3-Chlor- und Brom-alizarin aus Alizarin-3-sulfosäure 388, 390, 391 |
| 77311 | Soc. St. Denis | 1893 | 4 | 271 | Anthracen-monosulfosäure und -disulfosäure 110 |
| 77720 | Höchst | 1894 | 4 | 338 | Dimercapto-anthrachryson-disulfosäure (Säurealizaringrün) 298, 409, 520, 523 |
| 77721 | Bad. | 1892 | 4 | 281 | Anthracenblau und Ammoniak 414 |
| 77818 | Höchst | 1893 | 4 | 304 | Anthrarufin- und Chrysazin-dimethyläther aus Dinitro-anthrachinon 311, 346 |
| 78642 | Höchst | 1894 | 4 | 331 | Halogen-oxy-anthrachinone aus Oxy-sulfosäuren 388, 389, 391 |
| 78772 | Höchst | 1894 | 4 | 305 | Nitro-amino-anthrachinon aus Dinitro-anthrachinon 408, 409, 414, 484, 485 |
| 78861 | Bayer | 1894 | 4 | 1035 | Reinigung von Anthracen mit Acetonölen 40 |
| 79680 | Bayer | 1893 | 4 | 305 | Oxydation von Polyoxy-anthrachinonen mit Persulfat in Gegenwart von $NH_3$ (439, 536) |
| 79768 | Bayer | 1893 | 4 | 293 | Anthracenblau ($B_2O_3$) 313, 367 |
| 80407 | Höchst | 1894 | 4 | 335 | Anthrachinon-2-carbonsäure (Synthese) 245, 491 |
| 81230 | Höchst | 1894 | 4 | 334 | Trockenes Alizarin (Stärkezusatz) 351 |
| 81244 | Bayer | 1893 | 4 | 295 | Anthracenblau 313 |
| 81245 | Bayer | 1893 | 4 | 296 | Chinizarin aus Anthrachinon 323, 326, 359 |
| 81481 | Bayer | 1893 | 4 | 272 | Hydroxylierung mit konz. Schwefelsäure + Borsäure 322, 329, 367 |
| 81694 | Bayer | 1893 | 4 | 302 | Darstellung und Umlagerung von Hydroxylamino-anthrachinon 313, 410, 437, 462, 506 |
| 81741 | Höchst | 1895 | 4 | 341 | Reduktion von Dinitro-anthrachryson 408, 409, 462 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 81742 | Höchst | 1895 | 4 | 338 | Hexaoxy-anthrachinon 317, 367 |
| 81959 | Bayer | 1893 | 4 | 273 | Hydroxylierung mit konz. Schwefelsäure + Borsäure 324, 367 |
| 81960 | Bayer | 1893 | 4 | 274 | Chinizarin aus Anthrachinon ($B_2O_3$) 224, 326, 327, 359, 362 |
| 81961 | Bayer | 1894 | 4 | 275 | Hydroxylierung mit konz. Schwefelsäure + Borsäure 324, 666, 672 |
| 81962 | Bayer | 1894 | 4 | 276 | Hydroxylierung mit konz. Schwefelsäure + Borsäure 324 |
| 81965 | Bayer | 1894 | 4 | 271 | Hydroxylierung von Brom-alizarin 324 |
| 82346 | Bayer | 1893 | 4 | 307 | Sulfosäure des amidierten Alizarinbordeaux 414 |
| 82938 | Höchst | 1894 | 4 | 329 | Sulfierung von 4-Amino-alizarin 437 |
| 83055 | Bayer | 1893 | 4 | 297 | Anthracenblau aus Nitro-amino-, Nitro-oxy- und Amino-oxy-anthrachinonen 367 |
| 83068 | Höchst | 1894 | 4 | 340 | Braunschwarzer Küpenfarbstoff aus Anthrachryson 366 |
| 83085 | Bayer | 1894 | 4 | 298 | Anthracenblau unter Zusatz von Aminen 439 |
| 84505 | Bayer | 1895 | 4 | 300 | Chinizarinderivate durch Hydroxylierung 400, 403, 501, 503 |
| 84509 | Bayer | 1894 | 4 | 325 | Sulfierung von Arylamino-anthrachinonen (Chinizaringrün) 437, 452 |
| 84774 | Höchst | 1895 | 4 | 279 | Purpurin-sulfosäure 333, 362, 400, 405 |
| 86150 | Bayer | 1894 | 4 | 308 | Austausch von Hydroxylen gegen aromatische Aminreste 427, 428, 452, 455 |
| 86151 | Höchst | 1895 | 4 | 280 | Nitrierung von Flavopurpurin- und Anthrapurpurin-sulfosäure 400 |
| 86225 | Höchst | 1895 | 4 | 225 | Coeruleine aus Halogen-fluoreszeinen 655, 658 |
| 86539 | Bayer | 1895 | 4 | 312 | Austausch von Hydroxylen gegen aromatische Aminreste 427, 452 |
| 86630 | Bayer | 1895 | 4 | 301 | Chinizarin aus 2-Oxy-anthrachinon 326, 359 |
| 86968 | Bayer | 1895 | 4 | 276 | Hydroxylierung mit konz. Schwefelsäure + Borsäure 328, 370 |
| 86969 | Bayer | 1895 | 4 | 277 | Hydroxylierung mit Perchlorsäure 323, 325, 327, 329, 367 |
| 87334 | Knüppel | 1894 | 4 | 1134 | $\beta$-Anthrachinon-chinoline ($As_2O_5$) 664, 665 |
| 87620 | Kalle | 1894 | 4 | 326 | Synthese von Oxy-methyl-anthrachinonen 229, 230, 304 |
| 87729 | Bad. | 1892 | 4 | 283 | Anthracenblau 313 |
| 88083 | Bad. | 1893 | 4 | 286 | Anthracenblau 313 |
| 89027 | Bayer | 1895 | 4 | 322 | Leukochinizarin aus Purpurin 184, 185, 332, 359, 398 |
| 89090 | Bayer | 1895 | 4 | 314 | Austausch von Nitrogruppen gegen aromatische Aminreste 393, 427 |
| 89144 | Bad. | 1892 | 4 | 288 | Anthracenblau 312 |
| 89862 | Bayer | 1895 | 4 | 327 | Sulfierung von Arylamino-anthrachinonen 437, 452 |
| 90041 | Bayer | 1895 | 4 | 301 | 5-Nitro-chinizarin aus 1,5-Dinitro-anthrachinon 395, 396 |
| 90720 | Bad. | 1892 | 4 | 282 | Anthracenblau und aromatische Amine 427 |
| 90722 | Bayer | 1896 | 4 | 324 | Leukobordeaux und Leukocyanin 184 |
| 91149 | Bayer | 1895 | 4 | 315 | Chinizaringrün aus Leukochinizarin (OH → NHR) 185, 197, 427, 428, 452, 455 |
| 91150 | Bayer | 1896 | 4 | 316 | Chinizaringrün 185, 197, 427, 428, 452 |
| 91152 | Bayer | 1896 | 4 | 318 | Chinizaringrün 185, 197, 427, 428, 452 |
| 91508 | Bad. | 1895 | 4 | 291 | Schwarze direkte Baumwollfarbstoffe aus Dinitro-anthrachinonen 529 |

| D.P.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 92591 | Bayer | 1896 | 4 | 319 | Austausch von Hydroxyl gegen aromatische Aminreste in Leukoverbindungen 185, 197, 427, 428, 452 |
| 92800 | Bad. | 1896 | 4 | 287 | Anthracenblau 313 |
| 92997 | Bayer | 1896 | 4 | 328 | Leukochinizaringrün-sulfosäure 437 |
| 92998 | Bad. | 1896 | 4 | 285 | Anthracenblau 313 |
| 93223 | Bayer | 1896 | 4 | 320 | Austausch von Hydroxylgruppen in Leukoverbindungen 185, 197, 427, 428 |
| 93310 | Bayer | 1896 | 4 | 327 | Oxydation der Leukochininzaringrün-sulfosäure 428 |
| 94125 | Bad. | 1892 | 4 | 290 | Anthracenblau und Ammoniak 315 |
| 94396 | Bayer | 1896 | 4 | 332 | Chinizaringrün 197, 427, 428 |
| 94397 | Höchst | 1897 | 4 | 339 | Hexaoxy-anthrachinon-disulfosäure 317, 405 |
| 94399 | Höchst | 1897 | 4 | 339 | Reduktion der Dinitro-anthrachryson-disulfosäure 317 |
| 95271 | Bayer | 1896 | 5 | 293 | Leukochinizarin II 427 |
| 95494 | Bayer | 1896 | 5 | 294 | Leukochinizaringrün aus Purpurin 427 |
| 95547 | Bayer | 1896 | 5 | 292 | Chinizaringrün aus Leukochinizaringrün 428 |
| 95625 | Bayer | 1897 | 5 | 294 | Chinizaringrünsulfosäure aus Leukochinizarinsulfosäure 427 |
| 95739 | Bad. | 1897 | 5 | 328 | Benzoingelb 613 |
| 96059 | Bad. | 1897 | 5 | 283 | Farbstoffe aus Polyoxy-anthrachinonen und Phenolen 315 |
| 96197 | Bayer | 1892 | 4 | 292 | Anthracenblau ($S_2O_3$) 313 |
| 96364 | Bayer | 1897 | 5 | 246 | Alizarinsaphirol B 398, 403, 406, 447 |
| 97287 | Höchst | 1897 | 5 | 272 | Dibrom-hexaoxy-anthrachinon 388 |
| 97637 | Bayer | 1893 | 5 | 290 | Sulfosäuren amidierter Oxy-anthrachinone 414, 437 |
| 97674 | Bayer | 1897 | 5 | 261 | Anthrarufin aus Erythroxyanthrachinon 326, 327, 360 |
| 97688 | Höchst | 1897 | 5 | 273 | Oxy- aus Amino-anthrachinonen über Diazoniumsalze 316, 317, 348, 360, 362, 403, 508 |
| 98011 | Bayer | 1896 | 5 | 292 | Oxydation von Leuko-arylamino-oxy-anthrachinonen 428 |
| 98639 | Bayer | 1897 | 5 | 245 | *p*-Dinitro-chrysazin 394, 396 |
| 99078 | Höchst | 1897 | 5 | 305 | Einführung von Aminresten in Dichlor-anthrachryson-disulfosäure 406, 423, 513 |
| 99314 | Bayer | 1897 | 5 | 261 | Hydroxylierung mit $SO_3$ in Gegenwart von Brom 323 |
| 99611 | Höchst | 1897 | 5 | 259 | Diamino-anthraflavin-disulfosäure 398, 449 |
| 99612 | Höchst | 1897 | 5 | 260 | Diamino-isoanthraflavin-disulfosäure 398, 406, 449 |
| 99874 | Höchst | 1897 | 5 | 258 | Dinitro-anthraflavin-disulfosäure 398, 406 |
| 100136 | Bayer | 1897 | 5 | 247 | Diamino-chrysazin-disulfosäure 398, 403, 406, 449 |
| 100137 | Bayer | 1897 | 5 | 249 | *p*-Dihydroxylamino-anthrarufin-disulfosäure 447, 506 |
| 100138 | Bayer | 1897 | 5 | 245 | *p*-Diamino-chrysazin 408, 462 |
| 101220 | Bayer | 1897 | 5 | 263 | Hydroxylierung des Anthrachinons mit $SO_3$ + Borsäure 224, 326, 327, 360 |
| 101486 | Bayer | 1892 | 5 | 280 | Anthracenblaufarbstoffe aus Nitro-oxy-anthrachinonen 315 |
| 101805 | Bayer | 1897 | 5 | 295 | Einführung von Aminresten in Nitro-oxy-anthrachinon-sulfosäuren 427 |
| 101806 | Bayer | 1898 | 5 | 296 | Einführung von Aminresten in Brom-oxy-anthrachinone 388, 391, 427 |
| 101919 | Bayer | 1898 | 5 | 297 | Chinizaringrün-sulfosäure 427, 428 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 102532 | Bayer | 1898 | 5 | 256 | Dibrom-diamino-anthrarufin 408, 474 |
| 102638 | Bayer | 1898 | 5 | 364 | 1,2,3,4-Tetraoxy-anthrachinon aus Anthragallol 328, 370 |
| 103395 | Bayer | 1897 | 5 | 252 | Alizarinsaphirol B (mit Bisulfit) 408, 409, 447 |
| 103396 | Bayer | 1898 | 5 | 299 | Nitramine aus Arylamino-anthrachinonen 484 |
| 103686 | Bayer | 1898 | 5 | 265 | Trioxy-anthrachinon-sulfosäuren 307, 400, 405 |
| 103898 | Bayer | 1897 | 5 | 267 | Eliminierung von Sulfogruppen durch Reduktion 299, 333, 367 |
| 103988 | Bayer | 1898 | 5 | 266 | 1,2,5,6- und 1,2,7,8-Tetraoxy-anthrachinon ($SO_3H \rightarrow OH$) 329, 365, 367 |
| 104244 | Höchst | 1897 | 5 | 268 | Polyoxy-anthrachinon-sulfosäuren aus Amino-oxy-anthrachinon-sulfosäuren 318 |
| 104282 | Bayer | 1898 | 5 | 276 | Umlagerung von Nitro- in *p*-Nitroso-oxy-anthrachinone 313, 462, 505 |
| 104317 | Bayer | 1898 | 5 | 257 | Diamino-1,7-dioxy-anthrachinon-disulfosäure 398, 449 |
| 104367 | Höchst | 1898 | 5 | 271 | Hexaoxy-anthrachinon-disulfosäure ($NH_2 \rightarrow OH$) 317, 397, 405 |
| 104750 | Höchst | 1898 | 5 | 272 | Anthracenblau-sulfosäuren 397, 405, 406 |
| 104901 | Bayer | 1898 | 5 | 285 | Halogenierung der α-Diamino-anthrachinone 434, 471 |
| 105501 | Bayer | 1898 | 5 | 250 | Alizarinsaphirol B 409, 447 |
| 105567 | Bayer | 1897 | 5 | 277 | Chinonimide als Zwischenprodukte für Anthracenblau 313, 451, 534 |
| 105634 | Bayer | 1898 | 5 | 298 | Chinizaringrün-sulfosäure 427, 428 |
| 106034 | Bayer | 1898 | 5 | 255 | Diamino-dioxy-anthrachinone durch Hydroxylierung 437, 447 |
| 106227 | Bad. | 1898 | 5 | 307 | Arylamino-anthrachinone aus Nitro-anthrachinonen 426, 434, 452, 471, 673 |
| 106505 | Höchst | 1898 | 5 | 275 | Kalkdruckschmelze von Sulfosäuren 308, 349, 361, 363, 400, 403 |
| 107238 | Höchst | 1899 | 5 | 269 | Polyoxy-anthrachinon-sulfosäuren aus Amino-oxy-anthrachinon-sulfosäuren 318 |
| 107721 | Bayer | 1898 | 5 | 302 | Bromierung des Anthrachinons 223, 274 |
| 107730 | Bayer | 1898 | 5 | 303 | Arylamino-anthrachinone 423 |
| 108274 | Bad. | 1898 | 5 | 311 | Sulfierung von Arylamino-anthrachinonen 437, 452 |
| 108362 | Bayer | 1899 | 5 | 251 | Alizarinsaphirol B (mit $S_2O_3$) 408, 447 |
| 108420 | Höchst | 1898 | 5 | 306 | Einf. von Aminresten in Tetranitro-anthrachryson 284, 426 |
| 108459 | Bad. | 1897 | 5 | 274 | Oxy-anthrachinon-sulfosäuren aus Amino-anthrachinonen 316 |
| 108578 | Bayer | 1899 | 5 | 252 | Leuko-Alizarinsaphirol SE 197, 428, 451 |
| 108836 | Deichler | 1897 | 5 | 313 | Kondensation von Anthrachinon mit Resorzin 216 |
| 108837 | Soc. St. Denis | 1898 | 5 | 316 | Dialkylamino-anthrachinone (Phthalsäuresynthese) 246, 429 |
| 108873 | Bad. | 1899 | 5 | 312 | Nitro-diamino-anthrachinon-sulfosäuren 484 |
| 109012 | Darmstädter | 1897 | 5 | 664 | Anthrachinon aus Anthracen (elektrolytisch) 212 |
| 109261 | Bad. | 1898 | 5 | 309 | Einf. von Aminresten in Halogen-arylamino-anthrachinone 476 |
| 109344 | Deichler | 1898 | 5 | 314 | Kondensation von 1-Nitro-anthrachinon mit Polyphenolen (284) |
| 109613 | Bad. | 1897 | 5 | 281 | Anthracenblau 313 |
| 110768 | Bayer | 1898 | 5 | 286 | Farbstoffe aus Halogen-amino-anthrachinonen 389 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 110769 | Bayer | 1898 | 5 | 289 | Farbstoffe aus Halogen-amino-anthrachinonen 389 |
| 110880 | Bayer | 1899 | 5 | 254 | Alizarinsaphirol SE 428, 451 |
| 111359 | A. G. f. Teer- u. Erdöl-Ind. | 1899 | 6 | 46 | Reinigung von Anthracen 40 |
| 111866 | Bad. | 1899 | 6 | 302 | Nitro-diarylamino-anthrachinone 484 |
| 111919 | Höchst | 1898 | 5 | 270 | Pentaoxy-anthrachinon-disulfosäuren 400 |
| 112115 | Bayer | 1899 | 6 | 356 | Methyl-amino-anthrachinon-$\omega$-sulfosäuren 417 |
| 112179 | Höchst | 1899 | 6 | 304 | Dinitro-anthraflavinsäure 394, 396 |
| 112297 | Soc. St. Denis | 1898 | 6 | 306 | Dialkylamino-anthrachinone (Phthalsäuersynthese) 191, 246, 249, 429 |
| 112913 | Soc. St. Denis | 1898 | 6 | 307 | Diäthylamino-oxy-anthrachinon-sulfosäure (Synthese) 246, 429 |
| 113011 | Bad. | 1899 | 6 | 309 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren 426 |
| 113291 | Wilton | 1899 | 6 | 47 | Reinigung von Anthracen mit flüssigem Ammoniak 40 |
| 113292 | Bad. | 1899 | 6 | 319 | Halogen-di-arylamino-anthrachinone ($SO_3H \rightarrow$ Cl, Br) 473 |
| 113676 | Höchst | 1899 | 6 | 342 | $\alpha$-Dinitro-anthrachinone + Nitrosylsulfat (284) |
| 113724 | Bayer | 1899 | 6 | 348 | Chinonimide 410, 438, 447, 534, 536 |
| 113934 | Bad. | 1899 | 6 | 388 | Farbstoffe aus halogenierten Di-arylamino-anthrachinonen 437 |
| 114194 | Soc. St. Denis | 1898 | 6 | 308 | Äthyl-benzylamino-anthrachinon (Phthalsäuresynthese) 191, 246, 249, 429 |
| 114198 | Soc. St. Denis | 1898 | 6 | 307 | Äthyl-benzyl-amino-anthrachinon (Phthalsäuresynthese) 191, 246, 249, 429 |
| 114199 | Bayer | 1899 | 6 | 366 | Halogen-chinizarine; Arylamino-oxy-anthrachinone 362, 385, 386, 390, 423, 425, 428 |
| 114200 | Bayer | 1899 | 6 | 353 | Brom-diamino-anthrarufin-(chrysazin-)-sulfosäure 474 |
| 114262 | Bad. | 1899 | 6 | 324 | Halogen-amino-anthrachinon-sulfosäuren 473 |
| 114263 | Bayer | 1899 | 6 | 332 | Halogenierung der Rufigallussäure 389 |
| 114840 | Bad. | 1899 | 6 | 320 | Halogen-diamino-anthrachinone ($SO_3H \rightarrow$ Cl, Br) 471, 473 |
| 115002 | Bayer | 1897 | 6 | 344 | Amino-oxy-anthrachinon-sulfosäuren aus Chinonimid-sulfosäuren 410, 438, 451 |
| 115048 | Bayer | 1899 | 6 | 325 | Halogenierung des 1-Aminoanthrachinons 434, 471, 479 |
| 115857 | Bayer | 1899 | 6 | 354 | Benzylierung von Amino-anthrachinonen 416 |
| 115858 | Bayer | 1899 | 6 | 350 | Alizarinsaphirol 438 |
| 116546 | Bad. | 1898 | 5 | 936 | Sulfierung von Arylamino-anthrachinonen 437 |
| 116746 | Bayer | 1899 | 6 | 350 | Chinonimide 410, 438, 533 |
| 116867 | Bayer | 1900 | 6 | 367 | Arylamino-chinizarine ($NO_2 \rightarrow$ NHR) 427, 428 |
| 116951 | Bayer | 1899 | 6 | 425 | Thioäther des Anthrachinons ($NO_2 \rightarrow$ SR) 523, 528 |
| 117129 | Boehringer | 1899 | 6 | 110 | Anthrachinon aus Anthracen (elektrolytisch) 212 |
| 117892 | Bayer | 1897 | 6 | 347 | Alizarinsaphirol SE 451 |
| 117893 | Bayer | 1897 | 6 | 348 | 4,5-Diamino-chrysazin-sulfosäure 451 |
| 117894 | Bayer | 1899 | 6 | 422 | Phenyl-anthronderivate 190 |
| 117923 | Bayer | 1899 | 6 | 423 | Brom-anthronderivate aus Oxy-anthronen 190 |
| 119228 | Bayer | 1899 | 6 | 351 | Alizarinsaphirol SE direkt aus Alizarinsaphirol B 451 |
| 119229 | Bayer | 1900 | 6 | 352 | 4,5-Di-hydroxylamino-chrysazin-disulfosäure 313, 437, 506 |
| 119362 | Bad. | 1900 | 6 | 389 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (Cl, Br $\rightarrow$ NHR) 423, 476 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 119755 | Simon | 1899 | 6 | 333 | Anthragallol aus 1,3-Diamino-2-oxy-anthrachinon 317, 362 |
| 119756 | Bayer | 1899 | 6 | 345 | Oxy-anthrachinone und Amino-oxy-anthrachinone aus Dichinonen bzw. Chinonimiden 324, 438, 451, 534, 536 |
| 119959 | Bad. | 1899 | 6 | 339 | Amidierung von Polyoxy-anthrachinonen 414 |
| 120265 | Bad. | 1900 | 6 | 316 | Halogenierung von Methylamino-anthrachinon-$\omega$-sulfosäuren 473 |
| 120266 | Bad. | 1900 | 6 | 397 | Arylamino-anthrachinone (Cl, Br → NHR) 476 |
| 120622 | Bad. | 1899 | 6 | 340 | Walkechte Anthracenblaufarbstoffe 367 |
| 120898 | Bad. | 1899 | 6 | 390 | Arylamino-anthrachinone (Cl → NHR) 423, 476 |
| 121121 | Bad. | 1900 | 6 | 398 | Arylamino-anthrachinone (Cl, Br → NHR) 412 |
| 121155 | Bad. | 1900 | 6 | 303 | Nitro-arylamino-anthrachinon-sulfosäuren 484 |
| 121315 | Bad. | 1898 | 6 | 338 | Anthracenblau (Abspaltung von Sulfogruppen) 399 |
| 121528 | Bad. | 1898 | 6 | 391 | Arylamino-anthrachinone (Br → NHR) 423, 476, 477 |
| 121684 | Bad. | 1898 | 6 | 395 | Sulfierung von Arylamino-anthrachinonen 437, 477 |
| 121685 | Bad. | 1899 | 6 | 396 | Sulfierung von Arylamino-anthrachinonen 437 |
| 122852 | Wirth | 1900 | 6 | 48 | Reinigung von Anthracen mit salpetriger Säure 41 |
| 123745 | Bad. | 1900 | 6 | 309 | Kondensation von Amino-anthrachinonen mit Formaldehyd 417 |
| 125094 | Bad. | 1899 | 6 | 313 | Chlorierung des 1,5-Diamino-anthrachinons 317, 434, 473 |
| 125391 | Bayer | 1900 | 6 | 297 | 1-Nitro-4-amino-anthrachinon 481 |
| 125575 | Bayer | 1899 | 6 | 331 | Anthragallol-sulfosäure aus Bromanthragallol (Br → $SO_3H$) 294, 397 |
| 125576 | Höchst | 1900 | 6 | 358 | Alkylierung und Sulfierung von Diamino-anthrarufin und -chrysazin 416 |
| 125578 | Bayer | 1900 | 6 | 372 | Arylamino-anthrachinone ($NO_2$ → NHR) 426 |
| 125579 | Bayer | 1900 | 6 | 335 | Oxy-anthrachinone aus Nitro-oxy-anthrachinonen ($NO_2$ → OH) 284, 311, 362, 367, 370, 405, 406 |
| 125581 | Höchst | 1901 | 6 | 388 | Arylamino-oxy-anthrachinon aus Dinitro-anthrachrysondibromid — |
| 125666 | Bayer | 1900 | 6 | 370 | Chinizarinblauartige Farbstoffe (OH → NHR) 427 |
| 125698 | Bayer | 1900 | 6 | 359 | Chinizaringrün (Cl → NHR) 423, 452 |
| 126015 | Bayer | 1899 | 6 | 331 | Brom-anthragallol aus 3-Amino-alizarin ($NH_2$ → OH) 318, 388, 391 |
| 126392 | Bayer | 1899 | 6 | 360 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (Cl, Br → NHR) 423, 437, 473, 477 |
| 126393 | Bayer | 1899 | 6 | 326 | Dihalogen-1,5-diamino-anthrachinon-disulfosäure 471, 473 |
| 126444 | Bayer | 1900 | 6 | 419 | Coeramidonine 659 |
| 126542 | Bayer | 1900 | 6 | 300 | Nitro-arylamino-anthrachinone 426, 427 |
| 126603 | Bad. | 1900 | 6 | 327 | Brom-3-amino-alizarin 318, 471 |
| 126803 | Bayer | 1900 | 6 | 362 | Chinizaringrün ($NO_2$, Cl, Br → NHR) 423, 426, 452 |
| 126804 | Höchst | 1901 | 6 | 384 | Nitrierung von Oxaloyl-diamino-anthrachinonen; Tetraamino-anthrachinon-sulfosäuren 408, 409 |
| 127341 | Höchst | 1901 | 6 | 384 | Tetraamino-anthrachinon-sulfosäuren 437 |
| 127399 | Bayer | 1901 | 6 | 296 | 9-Nitro-anthracen 99 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 127438 | Bayer | 1899 | 6 | 371 | Chinizarinblau-sulfosäure ($NO_2 \rightarrow NHR$) 406, 426 |
| 127439 | Bayer | 1900 | 6 | 369 | Brom-chinizarinblau ($NO_2 \rightarrow NHR$) 425 |
| 127458 | Bayer | 1900 | 6 | 363 | Arylamino-anthrachinone ($NO_2$, Cl, Br $\rightarrow$ NHR) 423, 426 |
| 127459 | Bayer | 1900 | 6 | 364 | Arylamino-anthrachinone ($NO_2$, Cl, Br $\rightarrow$ NHR 423, 426 |
| 127495 | Bayer | 1900 | 6 | 373 | Sulfierung von Arylamino-anthrachinonen 437 |
| 127532 | Bayer | 1900 | 6 | 368 | Brom-chinizarinblau (Br $\rightarrow$ NHR) 388, 391, 423, 424, 473 |
| 127699 | Bayer | 1901 | 6 | 328 | *p*-Halogenierung von Anthrarufin und Chrysazin 384, 385, 391 |
| 127780 | Bayer | 1900 | 6 | 299 | 1,5-Dinitro-4,8-diamino-anthrachinon 484, 485 |
| 127814 | Bad. | 1900 | 6 | 314 | Bromierung von 1,5-Di-hydroxylamino-anthrachinon — |
| 128196 | Bad. | 1899 | 6 | 322 | Halogen-diamino-anthrachinon-sulfosäuren 471, 473 |
| 128573 | Bad. | 1899 | 6 | 341 | Farbstoff aus Dibrom-1,5-diamino-anthrachinon 476 |
| 128753 | Bad. | 1900 | 6 | 400 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (Br $\rightarrow$ NHR) 436 |
| 128845 | Bad. | 1900 | 6 | 317 | Brom-amino-anthrachinone aus Nitro-anthrachinonen 276, 410 |
| 129845 | Bad. | 1901 | 6 | 412 | Indanthren 711, 730 |
| 129846 | Bad. | 1901 | 6 | 413 | Indanthren-sulfosäure 715, 718 |
| 129847 | Bad. | 1901 | 6 | 413 | Indanthren-sulfosäuren 718 |
| 129848 | Bad. | 1901 | 6 | 414 | Dihydro-indanthren (Küpensalz) 712, 730 |
| 130458 | Höchst | 1901 | 6 | 386 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren 437 |
| 131402 | Bad. | 1901 | 6 | 410 | Halogen-amino-methyl-anthrachinone (471) |
| 131403 | Bayer | 1901 | 6 | 329 | *p*-Halogenierung von Erythroxyanthrachinon 384, 385 |
| 131405 | Bad. | 1901 | 6 | 405 | Arylamino-oxy-methyl-anthrachinone (Br $\rightarrow$ NHR) 423 |
| 131528 | Bad. | 1901 | 6 | 404 | Arylamino-anthrachinone (Br $\rightarrow$ NHR) 423 |
| 131538 | Bayer | 1900 | 6 | 311 | $\alpha$-Halogen-anthrachinone aus Amino-anthrachinonen 276, 278, 279, 507 |
| 131724 | Bayer | 1900 | 6 | 364 | Arylamino-anthrachinone (Br $\rightarrow$ NHR) 423 |
| 131873 | Bad. | 1900 | 6 | 406 | Arylamino-methyl-anthrachinone ($NO_2$, Cl, Br $\rightarrow$ NHR) 426, 454, 476 |
| 132622 | Bad. | 1901 | 6 | 409 | Sulfierung von Arylamino-methyl-anthrachinonen 437 |
| 132817 | Bad. | 1901 | 6 | 406 | Sulfierung von Arylamino-oxy-methyl-anthrachinonen 437 |
| 133686 | Bad. | 1901 | 6 | 417 | Flavanthren 711, 745 |
| 134985 | Deichler | 1900 | 6 | 426 | 1-Oxy-2,3-benzanthrachinon (Phthalsäuresynthese) 598 |
| 135407 | Bad. | 1901 | 6 | 415 | Indanthren 711, 712 |
| 135408 | Bad. | 1901 | 6 | 416 | Indanthren 711, 730 |
| 135409 | Höchst | 1901 | 6 | 386 | Tetraamino-anthrachinon-sulfosäuren über Hydroxylamine 409, 506 |
| 135561 | Bayer | 1900 | 6 | 298 | 1,4-Diamino-anthrachinon ($NO_2 \rightarrow NH_2$) 316, 359, 408, 461 |
| 135634 | Bayer | 1901 | 6 | 305 | 2,6-Diamino-anthrachinon aus Anthrachinon-2,6-disulfosäure 411, 437, 461 |
| 136015 | Bad. | 1901 | 6 | 417 | Flavanthren ($AlCl_3$) 747 |
| 136097 | Bad. | 1900 | 6 | 393 | Arylamino-anthrachinone (Cl, Br $\rightarrow$ NHR) 437, 476 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 136777 | Bayer | 1900 | 6 | 374 | Tertiäre Amine des Anthrachinons ($NO_2$, Cl, Br, OH → $NR_2$) 423, 425, 426, 427, 439 |
| 136778 | Bayer | 1900 | 6 | 381 | Tertiäre Amine des Anthrachinons ($NO_2$, Cl, Br, OH → $NR_2$) 476 |
| 136872 | Bayer | 1901 | 7 | 162 | Kondensation von Anthrachinon-2-sulfosäure mit *p*-Toluidin 422 |
| 137074 | Bad. | 1901 | 7 | 165 | Polychlor-anthrachinone aus Amino-anthrachinonen 277, 317, 473 |
| 137078 | Bayer | 1901 | 7 | 196 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (OH → NHR) 422, 427, 428 |
| 137495 | Sadler u. Driedger | 1901 | 7 | 161 | Reinigung von Anthracen mit Nitrobenzol und Anilin 214 |
| 137566 | Bad. | 1900 | 6 | 402 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren ($NO_2$ → NHR) 426, 436 |
| 137782 | Bayer | 1900 | 6 | 1304 | *p*-Nitrierung von Halogen-anthrachinonen 281, 288, 289 |
| 137783 | Bad. | 1898 | 6 | 312 | Tetrabrom-1,5-diamino-anthrachinon 476, 477 |
| 137948 | Wed. | 1900 | 6 | 1309 | Trennung von Flavopurpurin und Anthraflavinsäure 349, 361, 363, 364 |
| 138119 | Bad. | 1902 | 7 | 228 | Flavanthren (mit $SbCl_5$) 747, 764 |
| 138134 | Bad. | 1900 | 6 | 1307 | Halogenierung von 2-Amino-anthrachinon-sulfosäure 473 |
| 138166 | Bad. | 1901 | 6 | 1305 | Halogenierung von Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren 473 |
| 138167 | Bad. | 1902 | 7 | 229 | Brom-indanthrene 720, 730 |
| 138324 | Deichler u. Weizmann | 1900 | 7 | 240 | 1,4-Dioxy-2,3-benzanthrachinon 592, 596 |
| 138325 | Deichler u. Weizmann | 1900 | 7 | 241 | 1,4-Dioxy-2,3-benzanthrachinon und Sulfosäure 592 |
| 138542 | Bad. | 1901 | 6 | 1314 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (Cl, Br → NHR) 423 |
| 138780 | Bayer | 1900 | 6 | 1308 | Halogenierung von Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (471) |
| 139424 | Höchst | 1902 | 7 | 172 | Anthrachryson-dialkyläther 345 |
| 139425 | Höchst | 1902 | 7 | 174 | Dinitro-anthrachryson-dialkyläther-disulfosäuren 395 |
| 139581 | Bayer | 1900 | 7 | 207 | Alkylamino-arylamino-anthrachinone ($NO_2$, Cl, Br, OH → NHR) 423, 426, 476 |
| 139633 | Bad. | 1901 | 7 | 227 | Indanthren und Flavanthren (mit Chromsäure) 714, 747 |
| 139643 | Bad. | 1901 | 7 | 229 | Dihydro-flavanthren (Küpensalz) 765 |
| 140127 | Wed. | 1901 | 6 | 1311 | Trennung von Flavopurpurin und Anthraflavinsäure 361, 363 |
| 140128 | Wed. | 1901 | 6 | 1312 | Abscheidung von Anthraflavinsäure 349, 361 |
| 140129 | Wed. | 1901 | 6 | 1313 | Trennung von Flavopurpurin und Anthraflavinsäure 349, 361, 363 |
| 140222 | Bayer | 1900 | 6 | 1313 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (Br → NHR) 423 |
| 141296 | Bayer | 1902 | 7 | 195 | α-Sulfierung von Oxy-anthrachinonen in Gegenwart von Quecksilber 397, 398, 403, 405 |
| 141355 | Bad. | 1901 | 7 | 227 | Indanthren und Flavanthren (mit sauren Oxydationsmitteln) 714, 747 |
| 141575 | Bayer | 1902 | 7 | 234 | Anthrachinon-oxazine 700, 702 |
| 141982 | Bayer | 1902 | 7 | 237 | Sulfierung von Anthrachinon-oxazinen 703 |
| 142052 | Bayer | 1899 | 7 | 176 | Mononitrierung von α-Arylamino-anthrachinonen 484 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Friedländer Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 142154 | Bayer | 1902 | 7 | 209 | Arylamino-oxy-anthrachinon-sulfosäuren ($SO_3H \rightarrow NHR$) 423 |
| 142512 | Bayer | 1899 | 7 | 213 | Farbstoffe aus *p*-Nitro-arylamino-anthrachinonen und Schwefelsäure 786 |
| 142997 | Höchst | 1902 | 7 | 166 | Dibrom-amino-anthrachinon-carbonsäure 473 |
| 143804 | Bayer | 1900 | 7 | 199 | 1,4,5,8-Tetraamino-anthrachinon ($NO_2 \rightarrow NH_2$) 316, 408, 461 |
| 143858 | Höchst | 1902 | 7 | 174 | Dinitro-anthraflavin- und isoanthraflavin-dialkyläther-disulfosäuren 398 |
| 144111 | Höchst | 1901 | 7 | 223 | Arylamino-anthrachinone ($NO_2$, Br $\rightarrow$ NHR) 423, 476 |
| 144634 | Bayer | 1901 | 7 | 201 | Alkylamino-anthrachinone ($NO_2$, Cl, Br, OH $\rightarrow$ NHR) 423, 426, 427 |
| 145188 | Höchst | 1902 | 7 | 189 | Methoxy-anthrachinon-sulfosäuren ($NO_2 \rightarrow OCH_3$) 311, 346 |
| 145237 | Höchst | 1902 | 7 | 222 | Diamino-anthrachryson-dialkyläther-disulfosäuren 409 |
| 145238 | Bayer | 1902 | 7 | 188 | Oxy-anthrachinone aus Nitro-anthrachinonen (mit Pyridin) 311, 348, 360 |
| 145239 | Bayer | 1902 | 7 | 197 | Arylamino-oxy-anthrachinone (OH $\rightarrow$ NHR) 427 |
| 146223 | Bayer | 1902 | 7 | 185 | Tetraoxy-2,2'-dianthrachinonyl aus Chinizarin 539, 543 |
| 146691 | Bayer | 1900 | 7 | 170 | *p*-Halogenierung von $\alpha$-Dialkylamino-anthrachinonen 471, 472 |
| 146848 | Bad. | 1900 | 7 | 178 | Nitramino- und Nitro-nitramino-anthrachinone 480, 484 |
| 147277 | Bayer | 1902 | 7 | 163 | Kondensation von Anthrachinon-2-sulfosäure mit Aminen 216, 422 |
| 147851 | Bayer | 1902 | 7 | 177 | 1,5- und 1,8-Nitro-amino-anthrachinon 409, 427, 484, 485 |
| 147872 | Bayer | 1902 | 7 | 231 | Halogen-indanthrene aus dem Azin 718 |
| 148079 | Bayer | 1902 | 7 | 164 | Kondensation von Anthrachinon mit Aminen 216, 260, 422 |
| 148109 | Bad. | 1901 | 7 | 181 | Denitrierung von Nitraminen 441, 480 |
| 148110 | Ciba | 1903 | 7 | 192 | Halogen-amino- und Halogen-oxy-anthrachinone (Synthese) 235, 237, 246, 348, 349, 389, 390, 391, 407, 474 |
| 148306 | Bad. | 1902 | 7 | 215 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (OH $\rightarrow$ NHR) 427, 436 |
| 148767 | Bayer | 1903 | 7 | 210 | Amino-arylamino-anthrachinone ($NO_2 \rightarrow$NHR) 426 |
| 148792 | Höchst | 1903 | 7 | 186 | Leukooxy-anthrachinone ($NH_2 \rightarrow$ OH) 197, 317 |
| 148875 | Höchst | 1903 | 7 | 190 | 1,5 und 1,8-Amino-oxy-anthrachinon ($SO_3H \rightarrow$ OH) 439, 462 |
| 149780 | Höchst | 1903 | 7 | 223 | Arylamino-anthrachinone (Br, [OH] $\rightarrow$ NHR) 423, 476 |
| 149781 | Höchst | 1903 | 7 | 226 | Polyoxy-anthrachinon-chinoline ($SO_3H \rightarrow$OH) 666 |
| 149801 | Bayer | 1902 | 7 | 194 | Sulfierung von Anthrachinon in Gegenwart von Quecksilber 224, 291, 299, 300 |
| 150322 | Höchst | 1903 | 7 | 175 | 4-Nitro-alizarin-2-alkyläther 362, 428 |
| 151018 | Bad. | 1902 | 7 | 216 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (OH, [Cl, Br] $\rightarrow$ NHR) 423, 425, 428, 436 |
| 151384 | Bad. | 1900 | 7 | 221 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (Br $\rightarrow$ NHR) 423, 476, 478 |
| 151511 | Bayer | 1902 | 7 | 198 | Arylamino-anthrachinone (OH $\rightarrow$NHR) 427, 456 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Friedländer Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 151512 | Bayer | 1903 | 7 | 211 | Arylamino-anthrachinone ($NO_2$, Br → NHR) 423, 424, 426, 476 |
| 151513 | Bayer | 1903 | 7 | 213 | Sulfierung von Arylamino-anthrachinonen 437 |
| 152013 | Bayer | 1900 | 7 | 200 | Alizarinsaphirol SE 408, 409 |
| 152063 | Höchst | 1902 | 7 | 105 | Anthrachinon aus Anthracen (elektrolytisch) 212 |
| 152175 | Wed. | 1902 | 7 | 167 | Chlorierung von β-Oxy-anthrachinonen in alkalischer Lösung 385 |
| 152661 | Bayer | 1903 | 7 | 468 | Azofarbstoffe aus Amino-anthrachinonen 509 |
| 153129 | Bad. | 1903 | 7 | 182 | Hydroxylierung mit Nitrosylschwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber 323, 327, 359, 362, 405 |
| 153194 | Wed. | 1903 | 7 | 169 | Chlorierung von 1,7-Dioxy-anthrachinon in alkalischer Lösung 385 |
| 153517 | Bayer | 1903 | 7 | 239 | Anthrachinon-oxazine 701 |
| 153770 | Bayer | 1902 | 7 | 238 | Anthrachinon-oxazine (direkt aus Purpurin) 700 |
| 154337 | Bad. | 1903 | 7 | 217 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (OH → NHR) 422, 427, 428 |
| 154353 | Bayer | 1903 | 7 | 191 | p-Hydroxylierung von α-Amino-anthrachinonen 437 |
| 155045 | Bayer | 1903 | 7 | 184 | Purpurin-5 oder 8-sulfosäure 297, 400, 405 |
| 155415 | Bad. | 1903 | 7 | 230 | Chlorierung von Indanthren 720, 730 |
| 155440 | Bayer | 1903 | 7 | 191 | p-Hydroxylierung von α-Amino-anthrachinon-sulfosäuren 437, 457 |
| 155572 | Bad. | 1903 | 7 | 220 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (OH → NHR) 427, 436 |
| 155633 | Höchst | 1903 | 7 | 173 | Derivate von Anthrachryson-dialkyläthern 388, 391 |
| 156056 | Bayer | 1901 | 8 | 288 | N-Alkylierung von Amino-anthrachinonen mit Formaldehyd 417 |
| 156477 | Höchst | 1903 | 8 | 321 | Anthrachinon-oxazine aus Purpurin 702, 703 |
| 156759 | Bayer | 1901 | 8 | 293 | Nitrierung von Alkyl- und Dialkylamino-anthrachinonen 440 |
| 156762 | Bayer | 1903 | 8 | 240 | α-Methoxy-anthrachinone aus Sulfosäuren 299, 308, 346 |
| 156803 | Höchst | 1904 | 8 | 286 | Nitramino-anthrachinone; 1,4-Diamino- und 1,4,5,8-Tetramino-anthrachinon 434, 441, 443, 507 |
| 156960 | Bayer | 1903 | 8 | 254 | 1,2,5-Trioxy-anthrachinon aus Alizarin 326, 328, 363, 370 |
| 157123 | Bayer | 1903 | 8 | 230 | α-Disulfierung des Anthrachinons in Gegenwart von Quecksilber 224, 291, 300 |
| 157449 | Bad. | 1903 | 8 | 351 | Chlorierung von Indanthren (mit Sulfurylchlorid) 720 |
| 157685 | Bad. | 1904 | 8 | 353 | Küpenfarbstoffe durch Alkalischmelze von Diamino-anthrachinonen (Indanthrengrau B) 715, 785 |
| 158076 | Höchst | 1900 | 7 | 776 | Nitrierung von Oxaminsäuren des Anthrachinons 484 |
| 158150 | Bad. | 1904 | 8 | 311 | Amino-dioxy-anthrachinon-sulfosäure (OH → $NH_2$) 414 |
| 158257 | Höchst | 1904 | 8 | 314 | 4-Arylamino-alizarin-2-methyläther (Cl, Br → NHR) 423, 444, 716 |
| 158277 | Höchst | 1904 | 8 | 263 | Anthrachinonyl-glykolsäuren 345, 362 |
| 158278 | Höchst | 1905 | 8 | 265 | Methoxy-anthrachinone ($NO_2$ → $OCH_3$) 311, 346, 393 |
| 158287 | Bayer | 1903 | 8 | 341 | Indanthrene aus 1-Amino-2-brom-anthrachinonen 717, 720, 729, 730 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Friedländer Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 158413 | Höchst | 1903 | 8 | 263 | 1-Oxy-anthrachinon-5-sulfosäure 308, 400, 403 |
| 158474 | Bayer | 1903 | 8 | 342 | 3,3′-Dibrom-indanthren 716, 718, 728, 730 |
| 158531 | Bayer | 1903 | 8 | 241 | Phenoxy-anthrachinone ($SO_3H$, $NO_2$, Cl, Br → $OC_6H_5$) 347, 395 |
| 158609 | Höchst | 1902 | 7 | 774 | Anthrachinon aus Anthracen 211 |
| 158891 | Bayer | 1903 | 8 | 253 | α-Oxy-anthrachinone aus Nitro-anthrachinonen (mit $Ca(OH)_2$) 311, 348, 360 |
| 158951 | Bad. | 1903 | 8 | 277 | Chlorierung von Amino-anthrachinonen mit Sulfurylchlorid 470, 473 |
| 159129 | Bayer | 1901 | 8 | 323 | Alkylamino-arylamino-anthrachinone (Br → NHR) 423, 452, 476 |
| 159724 | Bayer | 1904 | 8 | 337 | Kondensation von Alizarinblau mit aliphatischen Aldehyden 670 |
| 159942 | Bayer | 1904 | 8 | 350 | N-Methylierung der Indanthrene mit Formaldehyd 718 |
| 160104 | Bayer | 1903 | 8 | 236 | Abspaltung von Sulfogruppen 297, 333, 362 |
| 160169 | Bayer | 1904 | 8 | 279 | o-Monobrom-α-amino-anthrachinone 472, 479 |
| 160814 | Bad. | 1904 | 8 | 353 | Küpenfarbstoffe der Alkalischmelze von alkylierten Diamino-anthrachinonen (Indanthrenmarron) 715, 785 |
| 161026 | Bayer | 1904 | 8 | 256 | 1,4,5-Trioxy-anthrachinon aus Chrysazin 327, 370 |
| 161035 | Bayer | 1904 | 8 | 270 | Sulfierung von p-Amino-oxy-anthrachinonen in Gegenwart von Borsäure 292, 367, 399, 436 |
| 161923 | Bayer | 1904 | 8 | 344 | Indanthren aus 1-Amino-anthrachinon + Halogen 715 |
| 161954 | Bayer | 1904 | 8 | 252 | 1-Oxy-4-diazo-anthrachinon 316, 333, 348, 359, 507, 508 |
| 162035 | Bayer | 1904 | 8 | 258 | Hydroxylierung von Anthrachinon und Derivaten ($SeO_2$ oder HgO) 224, 326, 327, 329, 359, 403 |
| 162792 | Bayer | 1904 | 8 | 253 | Chinizarin aus Erythroxyanthrachinon 326, 359 |
| 162824 | Bayer | 1903 | 8 | 363 | Anthrimide 463, 464, 465, 468 |
| 163041 | Bayer | 1904 | 8 | 257 | 1,4,5-Trioxy-anthrachinon aus Chrysazin 327 |
| 163042 | Bayer | 1904 | 8 | 268 | p-Nitrierung von Oxy-anthrachinonen (in Gegenwart von Borsäure) 392, 393, 394, 396 |
| 163447 | Bayer | 1904 | 8 | 301 | Anthrachinonyl-hydrazine 360, 508, 511, 513 |
| 163517 | Bayer | 1904 | 8 | 251 | Erythroxyanthrachinon aus 1-Oxy-4-diazo-anthrachinon 316, 333, 348, 508 |
| 163646 | Bayer | 1901 | 8 | 324 | Sulfierung von Alkylamino-arylamino-anthrachinonen 437 |
| 163647 | Bayer | 1904 | 8 | 310 | Alizarinsaphirol 437, 447 |
| 164129 | Bayer | 1904 | 8 | 248 | Sulfierung von Oxy-anthrachinon-aryläthern 347 |
| 164292 | Bayer | 1903 | 8 | 231 | Anthrachinon-α-sulfosäuren aus Nitro-anthrachinonen 294, 300 |
| 164293 | Bayer | 1903 | 8 | 235 | 1,5- und 1,8-Nitro-anthrachinon-sulfosäure 297 |
| 164508 | Vesely und Votoček | 1904 | 8 | 227 | Reinigung von Anthracen mit Schwefelsäure 41 |
| 164727 | Bayer | 1903 | 8 | 269 | p-Hydroxylierung von α-Amino-anthrachinonen 437 |
| 164791 | Bayer | 1901 | 8 | 280 | Halogenierung von Alkylamino-anthrachinonen 472 |
| 165139 | Bayer | 1901 | 8 | 325 | Alkylamino-arylamino-anthrachinone ($NO_2$ → NHR) 426 |
| 165140 | Bayer | 1904 | 8 | 328 | Alkylamino-arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (OH → NHR) 427, 457 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Friedländer Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 165728 | Bayer | 1903 | 8 | 289 | Alkyl- und Arylamino-anthrachinone ($OC_6H_5$ → NHR) 427, 428 |
| 165860 | Bayer | 1904 | 8 | 262 | Sulfierung von 1,4,5-Trioxy-anthrachinon und Alizarinbordeaux 398, 405 |
| 166433 | Bayer | 1904 | 8 | 327 | Arylamino-oxy-anthrachinon-sulfosäuren (OH → NHR) 422, 427 |
| 166748 | Bayer | 1904 | 8 | 241 | β-Methoxy-anthrachinone aus Sulfosäuren 299, 308, 346 |
| 167169 | Bayer | 1903 | 8 | 232 | Anthrachinon-α-sulfosäuren aus Nitro-anthrachinonen 294, 300, 363 |
| 167255 | Bayer | 1904 | 8 | 343 | 3,3′-Dibrom-1,2,2′,1′-anthrachinonazin 716 |
| 167410 | Bayer | 1904 | 8 | 297 | Nitrierung von Anthrachinonyl-urethanen 431, 481, 484, 485 |
| 167461 | Bayer | 1904 | 8 | 239 | 1,1′-Dioxy-2,2′-dianthrachinonyl aus Erythroxyanthrachinon 318, 326, 329, 543 |
| 167699 | Höchst | 1904 | 8 | 266 | Dimethoxy- und Nitro-methoxy-anthrachinone 223, 283, 284, 285, 311, 346, 395, 396 |
| 167743 | Wed. | 1904 | 8 | 273 | p-Chlorierung von Anthrarufin in saurer Suspension 384, 390 |
| 168042 | Bad. | 1905 | 8 | 352 | Chlorierung von Indanthren (mit Antimonpentachlorid) 720 |
| 168291 | Walter | 1904 | 8 | 29 | Anthrachinon aus Anthracen (mit Luftsauerstoff; Pt) 212 |
| 170108 | Bayer | 1903 | — | — | Kalkdruckschmelze von α-Sulfosäuren 308, 360 |
| 170113 | Bayer | 1904 | 8 | 329 | Sulfierung von α-Oxy-chinizaringrün 436, 456 |
| 170329 | Wed. | 1903 | 8 | 233 | Anthrachinon-α,β-disulfosäuren und -trisulfosäuren 293, 300, 308 |
| 170562 | Bayer | 1904 | 8 | 348 | Gemischte Anthrachinonazine 708, 728 |
| 170728 | Bayer | 1904 | 8 | 250 | Nitrierung von Oxy-anthrachinon-aryläthern 347, 393, 394 |
| 171293 | Bayer | 1904 | 8 | 304 | Pyrazolanthrone 618 |
| 171588 | Bayer | 1904 | 8 | 299 | Nitrierung von Anthrachinonyl-urethanen 481, 484, 485 |
| 171836 | Bayer | 1905 | 8 | 338 | Alizarinblau-chinon 666, 668 |
| 171939 | Bad. | 1904 | 8 | 369 | Benzanthron-chinoline 561, 665 |
| 172105 | Höchst | 1904 | 8 | 276 | Chlor-chinizarine (Phthalsäuresynthese) 232, 244, 306, 384, 390 |
| 172300 | Wed. | 1905 | 8 | 274 | p-Chlorierung von Chrysazin in saurer Suspension 384, 390 |
| 172464 | Höchst | 1903 | 8 | 316 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren ($NH_2$ → NHR) 428, 436, 452 |
| 172575 | Bayer | 1905 | 8 | 331 | Dimercapto-anthrarufin-disulfosäure (?) 520, 522 |
| 172609 | Bad. | 1904 | 8 | 371 | Cyananthren 782, 783, 785 |
| 172642 | Bayer | 1903 | 8 | 238 | Erythroxyanthrachinon ($SO_3H$ → OH) 252, 307, 308, 348 |
| 172654 | Höchst | 1903 | 8 | 113 | Anthrachinon aus Anthracen (elektrolytisch) 212 |
| 172684 | Bayer | 1905 | 8 | 340 | 1,2,2′,1′-Anthrazin 121, 715, 729 |
| 172688 | Bayer | 1904 | 8 | 259 | Hydroxylierung von Anthrachinon-sulfosäuren 297, 333, 400, 403, 405 |
| 172733 | Bayer | 1904 | 8 | 354 | 3,3′-Dibrom-flavanthren 754, 766 |
| 172930 | Bad. | 1904 | 8 | 306 | Alkyliden-anthrone aus Anthron 151 |
| 174131 | Höchst | 1905 | 8 | 320 | N-Alkylierung und Sulfierung von Aminoaryl-amino-anthrachinonen 417 |
| 174699 | Bayer | 1905 | 8 | 365 | 1,2′-Dianthrachinonyl-amin 463, 464, 466 |
| 174984 | Bad. | 1905 | 8 | 307 | Anthrachinon-aldehyde 281, 486 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Friedländer Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 175024 | Bayer | 1902 | 8 | 283 | 1-Amino-anthrachinon aus Anthrachinon-1-sulfosäure 299, 411, 423 |
| 175067 | Bad. | 1905 | 8 | 356 | Pyranthron 539, 749, 754, 766 |
| 175069 | Bayer | 1905 | 8 | 291 | N-Arylierung von Amino-anthrachinonen 419 |
| 175626 | Bayer | 1905 | 8 | 345 | Küpenfarbstoffe der Kalischmelze von $\alpha$-Amino-anthrachinonen in Gegenwart von Phenolat 715 |
| 175629 | Bayer | 1905 | 8 | 359 | Schwefeln von 2-Methyl-anthrachinon 529 |
| 175663 | Wed. | 1901 | 8 | 272 | Bromierung von $\beta$-Oxy-anthrachinonen in saurer Suspension 384 |
| 176018 | Bad. | 1904 | 8 | 372 | Benzanthron 561 |
| 176019 | Bad. | 1904 | 8 | 374 | Benzanthron aus Anthracen 561 |
| 176641 | Bayer | 1905 | 8 | 336 | Violetter Farbstoff aus Dinitro-anthrarufin-disulfosäure + $H_2S$ 522, 529 |
| 176955 | Bayer | 1905 | 8 | 335 | Blauroter Farbstoff aus Dinitro-anthrarufin-disulfosäure + $H_2S$ 522, 529 |
| 176956 | Bad. | 1905 | 8 | 368 | Anthrimide 463, 466 |
| 177574 | Bad. | 1905 | 8 | 375 | Halogenierung von Cyananthren und Violanthron 783, 784 |
| 178129 | Bayer | 1905 | 8 | 365 | Amino-1,2′-dianthrachinonyl-amin 465, 715 |
| 178130 | Bayer | 1905 | 8 | 346 | 1,2,2′,3′-Anthrachinon-hydroazine 716, 728 |
| 178631 | Bayer | 1904 | 8 | 255 | 1,2,5-Trioxy-anthrachinon aus Alizarin-5-sulfosäure und -3,5-disulfosäure 307, 308, 363, 405 |
| 178764 | Agfa | 1906 | 8 | 228 | Reinigung von Anthracen (KOH und Vakuumdestillation) 40 |
| 178840 | Bayer | 1905 | 8 | 332 | Dimercapto-anthrarufin-disulfosäure (?) 520, 522, 529 |
| 179608 | Bayer | 1905 | 8 | 337 | Grüner Farbstoff aus Dinitro-anthrarufin-disulfosäure + $H_2S$ 522, 529 |
| 179671 | Bayer | 1905 | 8 | 333 | Dimercapto-anthrarufin-disulfosäure (?) 522, 529 |
| 179893 | Bad. | 1908 | 8 | 357 | Anthraflavon 269 |
| 179916 | Wed. | 1905 | 8 | 274 | Chloradditionsprodukte der Anthraflavinsäure 385 |
| 180016 | Bayer | 1905 | 8 | 334 | Grüner Farbstoff aus Dinitro-anthrarufin-disulfosäure + $H_2S$ 520, 522, 529 |
| 180157 | Bad. | 1905 | 8 | 355 | Dianthrachinonyle 538 |
| 181176 | Bad. | 1904 | 8 | 376 | ang. Benzo-benzanthron 564 |
| 181659 | Wed. | 1905 | 8 | 275 | Trichlor-anthraflavinsäure 385 |
| 181722 | Bayer | 1903 | 8 | 284 | 1,5- und 1,8-Diamino-anthrachinon aus den Disulfosäuren 299, 411, 423, 436 |
| 181879 | Höchst | 1903 | 8 | 318 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (OH → NHR) 427, 436, 455 |
| 183332 | Höchst | 1906 | 8 | 271 | Leukooxy-anthrachinone ($NH_2$ → OH) 197, 317, 392, 393, 394, 396 |
| 183395 | Höchst | 1903 | 8 | 312 | Amino-arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (Br → NHR) 422, 425 |
| 183629 | The Clayton Aniline Co | 1905 | 8 | 379 | 1,4-Amino-oxy-2,3-benzanthrachinon (Synthese) 598 |
| 184391 | Bayer | 1905 | 9 | 784 | N-Methyl-anthrachinon-hydroazine 710 |
| 184495 | Bad. | 1905 | 9 | 794 | Dianthrachinonylderivate (aus Diazoniumsalzen) 509, 538 |
| 184768 | Höchst | 1906 | 9 | 694 | Kondensation von Anthrachryson mit Formaldehyd 336 |
| 184807 | Höchst | 1906 | 9 | 694 | Tetraalkyldiaminodibenzyl-anthrachryson 337 |
| 184808 | Höchst | 1906 | 9 | 696 | $\omega$-Di-arylamino-dimethyl-anthrachryson 337 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 184905 | Bad. | 1906 | 8 | 367 | 1,5-Bis (-2-anthrachinonylamino)-anthrachinon 463, 464, 468 |
| 185221 | Bad. | 1904 | 9 | 824 | Violanthron 774, 783, 784 |
| 185222 | Bad. | 1904 | 9 | 830 | Amino-violanthron und -cyananthren (Indanthrengrün) 780, 783, 784 |
| 185223 | Bad. | 1904 | 9 | 825 | Dibenzo-violanthron 784 |
| 185546 | Höchst | 1906 | 9 | 711 | 4,8-Di-alkylamino-anthrarufin (Br → NHR) 423 |
| 185548 | Bayer | 1906 | 9 | 730 | Pyridino-anthrone 643 |
| 186465 | Bad. | 1906 | 9 | 779 | Anthrachinon-hydroazine (aus Anthrimiden) 465, 715, 720 |
| 186526 | Bad. | 1904 | 8 | 237 | Alizarin direkt aus Anthrachinon 321, 326, 349 |
| 186596 | Bad. | 1906 | 9 | 798 | Chlorierung des Pyranthrons 754 |
| 186636 | Bad. | 1906 | 9 | 777 | Anthrachinon-hydroazine 715 |
| 186637 | Bad. | 1906 | 9 | 778 | Anthrachinon-hydroazine 715 |
| 186882 | Bayer | 1906 | 9 | 837 | Coeroxone und Coerthione 654, 658 |
| 186990 | Bad. | 1906 | 9 | 807 | Schwefeln von Anthracen ( Indanthrenoliv) 46, 529, 785 |
| 187495 | Bad. | 1904 | 9 | 816 | Oxy-benzanthrone 567, 575 |
| 187685 | Wed. | 1903 | 9 | 686 | Dichlorierung der Anthraflavinsäure (in saurer Suspension) 385 |
| 188189 | Höchst | 1906 | 9 | 697 | ω-Di-alkylamino-dimethyl-anthrachryson 337 |
| 188193 | Bad. | 1905 | 9 | 828 | Methyl-benzoanthrone 778, 780 |
| 188596 | Höchst | 1906 | 9 | 697 | ω-Di-arylamino-dimethyl-anthrachryson 337 |
| 188597 | Höchst | 1906 | 9 | 695 | Tetraalkyldiaminodibenzyl-anthrachryson 337 |
| 188605 | Höchst | 1906 | 9 | 705 | *p*-Di-arylamino-dithio-anthrarufin (OH → NHR) 522 |
| 189234 | Höchst | 1905 | 8 | 1362 | Pyridino-anthrachinone (Anthrachinon-chinoline) 664, 665 |
| 189937 | Wed. | 1903 | 9 | 685 | Monochlorierung von Alizarin und Flavopurpurin (in saurer Suspension) 385, 390 |
| 190476 | Bayer | 1906 | 9 | 712 | Abspaltung von Sulfogruppen (Alizarinsaphirol SE aus B) 298, 451 |
| 190656 | Bad. | 1906 | 9 | 786 | Küpenfarbstoffe aus Amino-anthrachinonen (Indanthrenbraun B) 745, 785 |
| 190799 | Scholl | 1906 | 9 | 801 | Helianthron 741 |
| 191111 | Bad. | 1906 | 9 | 786 | Gelbe Küpenfarbstoffe aus halogenierten 1-Acetylamino-anthrachinonen 644 |
| 191731 | Höchst | 1903 | 9 | 721 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren ($NH_2$, OH → NHR) 428, 436 |
| 192201 | Bayer | 1906 | 9 | 733 | Pyridono-anthrone 644, 647, 663 |
| 192436 | Bad. | 1906 | 9 | 792 | Anthrachinon-acridon 673, 684, 687 |
| 192484 | Bad. | 1906 | 9 | 698 | Kondensation von Oxy-anthrachinonen mit Formaldehyd und Sulfiten 336 |
| 192970 | Bad. | 1906 | 9 | 788 | Gelbe Küpenfarbstoffe aus halogenierten 1-Acetylamino-anthrachinonen + $AlCl_3$ 644 |
| 193104 | Höchst | 1906 | 9 | 690 | *p*-Mononitrierung des Chrysazin-dimethyläthers 394, 396 |
| 193121 | Bayer | 1906 | 9 | 783 | Indanthrene (aus 1-Amino-2-brom-anthrachinonen) 716, 717, 718, 720, 721, 730 |
| 193272 | Kalle | 1907 | 9 | 606 | Kondensation von Anthron mit Isatinchlorid 153 |
| 193959 | Bad. | 1906 | 9 | 821 | Halogenierung von Benzanthron 566, 575 |
| 193961 | Heller | 1906 | 9 | 669 | Naphthoyl-benzoesäure (Phthalsäuresynthese) 239, 585, 611 |
| 194197 | Bayer | 1906 | 9 | 805 | Küpenfarbstoffe aus Anthronen mit Schwefelsäure 745 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Friedländer Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 194252 | Bad. | 1906 | 9 | 826 | Isoviolanthron 774, 783, 785 |
| 194253 | Bayer | 1906 | 9 | 758 | Anthrachinonylamino-pyridono-anthrone 463, 467, 645, 647 |
| 194328 | Höchst | 1906 | 9 | 670 | Phthaloyl-phenanthren (Phthalsäuresynthese) 240, 609 |
| 194955 | Wed. | 1906 | 9 | 692 | Flavopurpurin durch Oxydationsschmelze 321, 328, 363 |
| 195028 | Höchst | 1906 | 8 | 1361 | Oxy-anthrarufin und Oxy-chrysazin 321, 327, 328, 363, 364 |
| 195139 | Bayer | 1907 | 9 | 713 | Alizarinsaphirol B (Br → $NH_2$) 412, 413, 447 |
| 195874 | Wed. | 1903 | 9 | 683 | Erdalkalischmelze von Anthrachinon-$\alpha,\beta$-disulfosäuren 308, 400, 403 |
| 196752 | Bayer | 1907 | 9 | 839 | Coerulein-Farbstoffe 655 |
| 196980 | Höchst | 1907 | 9 | 691 | Oxyanthrarufin und Oxychrysazin durch Oxydationsschmelze 321, 363, 364 |
| 197082 | Bayer | 1907 | 9 | 689 | *p*-Dibrom-anthrarufin- und -chrysazin-disulfosäure 300, 384, 388, 406 |
| 197554 | Bad. | 1907 | 9 | 765 | Trianthrimide 278, 463, 464, 468 |
| 197607 | Bayer | 1904 | 9 | 680 | 1,5- und 1,8-Oxy-anthrachinon-sulfosäure ($SO_3H$ → OH) 308, 403 |
| 197649 | Bayer | 1904 | 9 | 679 | Alkalicarbonatschmelze von Anthrachinon-sulfosäuren 307, 348, 360, 400 |
| 197933 | Scholl | 1906 | 9 | 802 | Helianthron 741 |
| 198024 | Bayer | 1907 | 9 | 784 | Nitrierung des Indanthrens 721 |
| 198025 | Bad. | 1907 | 9 | 779 | Anthrachinon-hydroazine (aus Anthrimiden) 644, 720 |
| 198048 | Bad. | 1907 | 9 | 789 | Küpenfarbstoffe aus $\alpha$-Acetylamino-anthrachinonen und $POCl_3$ (Indanthrenkupfer R, Indanthrenorange RT) 644, 785 |
| 198507 | Bad. | 1907 | 9 | 831 | N-Dihydro-benzanthron-azine 567 |
| 199713 | Bayer | 1907 | 9 | 734 | Pyridono-anthrone 644 |
| 199756 | Bad. | 1905 | 9 | 793 | Anthraflavon 269, 272 |
| 199758 | Bad. | 1907 | 9 | 706 | Chlorierung von Acylamino-anthrachinonen 472, 473, 478 |
| 200014 | Bayer | 1907 | 9 | 760 | Anthrachinonylamino-benzanthrone 566 |
| 200015 | Bad. | 1907 | 9 | 780 | Anthrachinon-hydroazine (aus Anthrimiden) 644, 715, 720 |
| 200335 | Bad. | 1905 | 9 | 817 | Methyl-benzanthrone 564, 575 |
| 201327 | Höchst | 1907 | 9 | 774 | Anthrimide 464 |
| 201542 | Bayer | 1907 | 9 | 682 | Kernsubstituierte Anthrone (mit Al oder Ca + $H_2SO_4$) 148, 191, 220 |
| 201904 | Bayer | 1907 | 9 | 736 | Alkyl- und Arylamino-pyridono-anthrone (Br, $OCH_3$ → NHR) 645, 647 |
| 201905 | Höchst | 1907 | 9 | 722 | 1-Arylamino-4-amino-8-methoxy-anthrachinon-sulfosäure ($NO_2$ → NHR) 427, 428 |
| 202398 | Wed. | 1903 | 9 | 671 | Anthrachinon-1,6-disulfosäure und -trisulfosäuren 291, 293, 308, 368 |
| 202770 | Wed. | 1907 | 9 | 684 | *p*-Chlorierung des 1-Oxy-anthrachinons (in saurer Suspension) 384, 390 |
| 203083 | Bayer | 1906 | 9 | 681 | Oxy-anthrachinone aus Halogen-anthrachinonen (mit $H_2SO_4$) 310, 359 |
| 203436 | Bayer | 1906 | 9 | 803 | Küpenfarbstoffe aus einfachen Anthrachinonderivaten mit Metallen in saurer Lösung 745 |
| 203752 | Bayer | 1907 | 9 | 735 | Pyridono-anthrone 644, 663 |
| 204354 | Bad. | 1905 | 9 | 818 | Benzanthrone 562 |
| 204411 | Höchst | 1907 | 9 | 726 | Leuko-di-arylhydrazino-anthrachinone (OH → $NH \cdot NH_2$) 185, 197, 414, 513 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Friedländer Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 204772 | Bayer | 1907 | 9 | 702 | Anthrachinonyl-mercaptane (Cl, Br → SH) 520, 523 |
| 204905 | Bad. | 1907 | 9 | 832 | N-Dihydro-benzanthron-azine 567 |
| 204958 | Ciba | 1907 | 9 | 807 | Schwefeln von 2-Methyl-anthrachinonderivaten (Cibanongelb R, Cibanonorange R) 529, 786 |
| 205035 | Höchst | 1907 | 9 | 740 | Pyrimidono-anthrone 651, 663 |
| 205036 | Bad. | 1907 | 9 | 708 | 1,3-Diamino-anthrachinon-Derivate (Phthalsäuresynthese) 246, 408 |
| 205095 | Bad. | 1907 | 9 | 739 | Arylamino-pyridono-anthrone (Cl → NHR) 645 |
| 205096 | Höchst | 1907 | 9 | 727 | Alkylamino-anthrachinon-sulfosäuren (OH → NHR) 185, 197, 427, 457 |
| 205097 | Bayer | 1907 | 9 | 693 | Flavopurpurin durch Oxydationsschmelze 321, 328, 363 |
| 205149 | Höchst | 1907 | 9 | 724 | Leukodiamino-anthrachinone (OH → $NH_2$) 184, 185, 197, 414 |
| 205195 | Bayer | 1907 | 9 | 673 | Halogen-anthrachinone aus Sulfosäuren 275, 276, 278, 279, 300 |
| 205214 | Höchst | 1908 | 9 | 728 | Alkylamino-anthrachinon-sulfosäuren (Br → NHR) 423, 473 |
| 205217 | Ciba | 1908 | 9 | 808 | Schwefeln von 2-Methyl-anthrachinonderivaten 529 |
| 205218 | Ciba | 1908 | 9 | 809 | Schwefeln von 2-Methyl-anthrachinonderivaten 529 |
| 205294 | Bad. | 1905 | 9 | 820 | Halogen-benzanthrone 566, 575 |
| 205422 | Bayer | 1906 | 9 | 805 | α-Amino-anthrachinone und Metalle in saurer Lösung 745 |
| 205551 | Höchst | 1908 | 9 | 728 | Alkylamino-anthrachinon-sulfosäuren ($NH_2$, OH → NHR) 197, 427, 428 |
| 205881 | Bayer | 1903 | 9 | 716 | Arylamino-anthrachinone ($OCH_3$, Br, $NO_2$ → NHR) 427, 428 |
| 205913 | Bayer | 1907 | 9 | 673 | Halogen-anthrachinon-sulfosäuren aus Sulfosäuren 275, 300 |
| 205914 | Höchst | 1907 | 9 | 741 | Pyrimidono-anthrone 651 |
| 205965 | Wed. | 1903 | 9 | 687 | α-Sulfierung von Alizarin und Anthraflavin in Gegenwart von Quecksilber 291, 293, 399 |
| 206054 | Bayer | 1907 | 9 | 700 | Rhodan-anthrachinone 509, 520, 528 |
| 206464 | Bad. | 1907 | 9 | 790 | Braunrote Küpenfarbstoffe aus β-Amino-anthrachinonen und $AlCl_3$ 747 |
| 206536 | Bayer | 1908 | 9 | 703 | Anthrachinonyl-mercaptane (Cl, Br → SH) 520, 523, 528 |
| 206645 | Bad. | 1907 | 9 | 720 | Amino-, Alkylamino- und Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (Cl → NHR) 412, 423 |
| 206717 | Bad. | 1908 | 9 | 767 | Anthrimide 463, 464, 468 |
| 207668 | Höchst | 1908 | 9 | 699 | Leukooxy-anthrachinone ($NH_2$ → OH) 197, 317 |
| 208162 | Bayer | 1908 | 9 | 761 | Anthrimide 463, 465, 466 |
| 208559 | Ciba | 1908 | 9 | 814 | Küpenfarbstoffe aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon durch oxydative Kalischmelze 786 |
| 208640 | Bayer | 1907 | 9 | 701 | Anthrachinonyl-mercaptane 521 |
| 208969 | Höchst | 1908 | 9 | 776 | Kalischmelze von 1,4-Di-anthrachinonylamino-no-anthrachinon 466, 625 |
| 209033 | Bayer | 1907 | 9 | 736 | Pyridono-anthrone 644 |
| 209231 | Ciba | 1907 | 9 | 810 | Schwefeln von ω-Halogen-methyl-anthrachinonen 529, 786 |
| 209232 | Ciba | 1908 | 9 | 814 | Schwefeln von 2-Methyl-anthrachinon 529, 786 |
| 209233 | Ciba | 1908 | 9 | 815 | Schwefeln von 2-Methyl-anthrachinon 529, 786 |
| 209321 | Höchst | 1908 | 9 | 729 | Sulfierung von 1,4-Di-methylamino-anthrachinon (mit Borsäurezusatz) 437 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 209351 | Ciba | 1908 | 9 | 836 | Schwefeln von 2-Methyl-benzanthron (Cibanonblau 3 G) 529, 786 |
| 210019 | Bayer | 1908 | 9 | 750 | Succinylamino-anthrachinone 430, 460 |
| 210565 | Bad. | 1908 | 9 | 833 | N-Dihydro-benzanthron-azine 567 |
| 210863 | Wed. | 1908 | 9 | 688 | Alizarin-3,5- und 3,8-disulfosäure 291, 298, 363, 364, 370, 399, 403, 405 |
| 211383 | Bad. | 1908 | 9 | 791 | Roter Küpenfarbstoff der Oxydation von 2-Amino-anthrachinon-sulfosäure 786 |
| 211927 | Bad. | 1908 | 9 | 796 | Dichlor-pyranthron 754, 767 |
| 211958 | Bad. | 1908 | 9 | 707 | Acetylierung von Amino-anthrachinonen 429 |
| 211967 | Ciba | 1908 | 3 | 811 | Schwefeln von $\omega$-Halogen-methyl-anthrachinonen 529 |
| 212019 | Bad. | 1908 | 9 | 797 | Pyranthron 749 |
| 212204 | Bad. | 1907 | 9 | 738 | Pyridono-anthrone 644 |
| 212436 | Bayer | 1908 | 9 | 751 | Succinylamino-anthrachinone 430, 460 |
| 212470 | Bad. | 1908 | 9 | 768 | Anthrimide 389, 463, 465 |
| 212471 | Bad. | 1908 | 9 | 834 | Farbstoffe aus Anthrachinonylamino-benzanthronen 566, 567 |
| 212697 | Höchst | 1907 | 9 | 691 | Xanthopurpurin aus Purpurin 332, 358 |
| 212857 | Bayer | 1908 | 9 | 704 | Anthrachinonyl-mercaptane ($SO_3H \rightarrow SH$) 520 |
| 213500 | Bayer | 1908 | 9 | 747 | Hydroxylierung von 1,5-Dibenzoyldiamino-anthrachinon 437, 460 |
| 213501 | Bayer | 1908 | 9 | 781 | Küpenfarbstoff aus 1,1′-Dianthrimid durch Nitrieren und Reduzieren 464, 715 |
| 213506 | Ciba | 1908 | 9 | 813 | Schwefeln von Chlor-methyl-anthrachinonen (NaOCl-Behandlung) 529, 786 |
| 213960 | Bayer | 1908 | 9 | 749 | Anthrachinonyl-mercapto-acetylamino-anthrachinone 525 |
| 214150 | Bayer | 1908 | 9 | 674 | Nitro-halogen-anthrachinone aus Nitro-anthrachinon-sulfosäuren 275, 289, 300 |
| 214156 | Thümmler | 1909 | 9 | 670 | Sulfierung von Anthrachinon in Gegenwart von Vanadinsalzen 290 |
| 214714 | Bad. | 1908 | 9 | 678 | Halogen-anthrachinone aus Sulfosäuren 275, 276, 278, 300 |
| 215006 | Bad. | 1908 | 9 | 795 | Dianthrachinonyle aus Diazoniumsalzen 276, 509, 538 |
| 215182 | Bad. | 1908 | 9 | 757 | Anthrachinon-2-carbonsäure-amide 496 |
| 215294 | Bayer | 1907 | 9 | 755 | Arylamino-anthrachinone (Arylierung mit *p*-Dichlorbenzol) 420 |
| 215335 | Ch. Fabr. Grünau | 1908 | 9 | 668 | Anthrachinon aus Anthracen (mit $NO_2$) 211 |
| 216071 | Bad. | 1907 | 9 | 677 | Halogenierung von Anthrachinon-sulfosäuren 300 |
| 216083 | Höchst | 1907 | 9 | 775 | Anthrimide 464 |
| 216268 | Höchst | 1908 | 9 | 775 | Di-anthrachinonyl-oxyde 347 |
| 216280 | Bad. | 1908 | 9 | 770 | Trianthrimide 389, 390, 463, 464, 465 |
| 216306 | Bayer | 1908 | 9 | 743 | Isothiazolo-anthrone 621 |
| 216480 | Bayer | 1908 | 9 | 746 | Anthrachinon-thioxanthone 689 |
| 216597 | Bad. | 1908 | 9 | 738 | Pyridono-anthrone 644 |
| 216668 | Bayer | 1908 | 9 | 763 | Anthrimide 463, 465, 468 |
| 216715 | Bad. | 1905 | 9 | 676 | $\omega$-Halogenierung des 2-Methyl-anthrachinons 275 |
| 216772 | Bayer | 1908 | 9 | 747 | Benzoylamino-anthrachinone (mit Benzamid) 429, 460 |
| 216773 | Bayer | 1908 | 9 | 714 | Alkylamino-anthrachinon-sulfosäuren (Cl $\rightarrow$ NHR) 412 |
| 216891 | Bad. | 1908 | 9 | 782 | Sulfierung des Indanthrens 718 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 216980 | Bayer | 1908 | 9 | 753 | Acylamino-anthrachinone (mit Dicarbonsäuren) 430 |
| 217395 | Bad. | 1907 | 9 | 772 | Anthrachinonylamino-pyridono-anthrone 463, 645 |
| 217396 | Bad. | 1907 | 9 | 772 | Anthrachinonylamino-pyridono-anthrone 463, 645 |
| 217552 | Bayer | 1908 | 9 | 675 | Sulfierung von Halogen-anthrachinonen 294 |
| 217570 | Bad. | 1909 | 9 | 827 | Halogenierung von Isoviolanthron 779, 783, 785 |
| 217688 | Bayer | 1908 | 9 | 745 | Isothiazolo-anthrone 621 |
| 218161 | Bad. | 1907 | 9 | 773 | Anthrachinonylamino-pyridono-anthrone 463, 647 |
| 218162 | Bad. | 1909 | 9 | 799 | Halogenierung des Pyranthrons 767 |
| 218476 | Bad. | 1908 | 9 | 710 | Mononitrierung von Anthrachinon-chinolinen 665 |
| 218571 | Bayer | 1908 | 9 | 714 | Alkylierung von α-Amino-anthrachinonen mit Epichlorhydrin 417, 454 |
| 220032 | Bayer | 1909 | 9 | 718 | Farbstoffe aus Nitraminen durch Kochen mit Wasser 441 |
| 220314 | Bayer | 1908 | 9 | 742 | Pyrimidino- und Pyrimidono-anthrone 650, 651 |
| 220361 | Bad. | 1909 | 9 | 782 | Sulfierung von Dioxy-indanthren 718 |
| 220579 | Bad. | 1909 | 9 | 756 | Arylamino-anthrachinone (Arylierung) 420 |
| 220580 | Bayer | 1909 | 9 | 800 | Amino-pyranthron 755 |
| 220581 | Bayer | 1909 | 9 | 764 | Anthrimide 463, 466 |
| 220627 | Bayer | 1909 | 9 | 715 | ω-Sulfierung von Alkylamino-anthrachinonen 437, 454 |
| 221853 | Ullmann | 1909 | 10 | 703 | Anthrachinon-acridone 676 |
| 222205 | Bad. | 1909 | 10 | 621 | Arylierung von Amino-anthrachinonen 420 |
| 222206 | Bad. | 1909 | 10 | 622 | Arylierung von Amino-anthrachinonen 420 |
| 223069 | Bayer | 1909 | 10 | 607 | Acylamino-anthrachinon-sulfosäuren 430 |
| 223103 | Bayer | 1908 | 9 | 1196 | Flavopurpurin 321 |
| 223176 | Ciba | 1909 | 10 | 747 | Cibanonorange (Nachbehandlung) 529, 786 |
| 223209 | Kinzlberger | 1908 | 10 | 575 | Dianthranol 176 |
| 223210 | Kinzlberger | 1908 | 10 | 576 | Dianthron 176, 177, 180 |
| 223510 | Bayer | 1908 | 10 | 641 | Acylamino-anthrachinone (Succinylderivate) 430, 460 |
| 223642 | Ullmann | 1909 | 10 | 579 | Sulfierung von Chlor-anthrachinonen in Gegenwart von Quecksilber 291 |
| 224073 | Höchst | 1909 | 10 | 580 | Chlorierung von Acetylamino-anthrachinonen 470, 473 |
| 224490 | Höchst | 1909 | 10 | 658 | 2-Anthrachinonyl-isocyanat 432, 440 |
| 224500 | Höchst | 1909 | 10 | 735 | Küpenfarbstoffe aus Amino-anthrachinonen und Chlorschwefel 720 |
| 224589 | Bayer | 1908 | 10 | 597 | Anthrachinonyl-thioäther 523 |
| 224808 | Bayer | 1908 | 10 | 642 | Acylamino-anthrachinone 430 |
| 224982 | Ullmann | 1909 | 10 | 586 | Arylsulfamino-anthrachinone 412, 434 |
| 225232 | Bayer | 1908 | 9 | 1197 | Benzoylamino-anthrachinone 445, 460 |
| 225982 | Bayer | 1908 | 10 | 752 | Pyrimidino- und Pyrimidono-anthrone 651 |
| 226112 | Frankhaenel | 1909 | 10 | 572 | Reinigung von Anthracen (durch Destillation mit Lösungsmitteln) 40 |
| 226215 | Bad. | 1910 | 9 | 1200 | Indanthrenschwarz 784 |
| 226230 | Geigy | 1909 | 10 | 582 | 4-Chlor-1-oxy-2,3-benzanthrachinon (Phthalsäuresynthese) 596, 597 |
| 226879 | Bayer | 1909 | 10 | 743 | Küpenfarbstoffe aus Anthrachinonyl-mercaptanen und Alkalipolysulfiden 529 |
| 226957 | Bayer | 1909 | 10 | 742 | Küpenfarbstoffe aus Anthrachinonyl-mercaptanen und Schwefel 529 |
| 227104 | Bayer | 1908 | 10 | 643 | Acylamino-anthrimide 430, 466 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 227324 | Ullmann | 1909 | 10 | 587 | N-Alkyl- und Arylamino-anthrachinone (Toluolsulfamid-Methode) 423, 434 |
| 227398 | Bayer | 1909 | 10 | 644 | Acylamino-pyranthron 430 |
| 227790 | Bad. | 1909 | 10 | 694 | Hydroxylierung des Indanthrens 721 |
| 228876 | Bad. | 1910 | 10 | 577 | Halogen-anthrachinone aus Anthracen-sulfosäuren 275, 276, 278, 300 |
| 228901 | Bayer | 1909 | 10 | 578 | Chlor-anthrachinone (der Chlorierung) 222, 274, 276 |
| 228992 | Bayer | 1909 | 10 | 644 | Acylamino-anthrimide 430, 466 |
| 229042 | Höchst | 1909 | 10 | 753 | Küpenfarbstoff aus 1,5-Diamino-anthron 786 |
| 229110 | Agfa | 1909 | 10 | 738 | Küpenfarbstoffe aus Diazo-anthrachinonen und Schlippes Salz 529 |
| 229111 | Höchst | 1909 | 10 | 660 | Anthrachinonyl-aryl-harnstoffe und -thioharnstoffe 433 |
| 229165 | Agfa | 1910 | 10 | 730 | Anthrachinon-thiazole 634 |
| 229166 | Bayer | 1909 | 10 | 695 | Chlorierung des Indanthrens 720, 730 |
| 229316 | Bayer | 1909 | 10 | 592 | Methoxy-anthrachinone (Cl, Br → $OCH_3$) 346 |
| 229394 | Bad. | 1909 | 10 | 601 | *o*-Nitro-anthrachinon-carbonsäuren 492, 498, 504 |
| 229408 | Höchst | 1909 | 10 | 675 | Sulfierung von Anthrachinonyl-aryl-harnstoffen 437 |
| 229465 | Agfa | 1909 | 10 | 739 | Küpenfarbstoffe aus Diazo-anthrachinonen und Chlorschwefel 529 |
| 230005 | Höchst | 1910 | 10 | 702 | Naphtho-anthrachinon-azine 710 |
| 230052 | Bayer | 1910 | 10 | 634 | Anthrimide (der Dianthrachinonylreihe) 463, 464 |
| 230407 | Bayer | 1909 | 10 | 639 | Küpenfarbstoffe aus Anthrimiden der Alkalischmelze (Carbazole?) 466, 625 |
| 230409 | Bayer | 1909 | 10 | 626 | Arylierung von Amino-anthrachinonen 420 |
| 230411 | Bad. | 1909 | 10 | 625 | Arylierung von Amino-anthrachinonen 420 |
| 230454 | Ullmann | 1909 | 10 | 751 | Pyridazono-anthrone 649 |
| 230455 | Ciba | 1910 | 10 | 701 | Amino-2,3-benzanthrachinone und Küpenfarbstoffe daraus (Flavanthrene?) 590, 771 |
| 231091 | Höchst | 1909 | 10 | 587 | 1,2-Diamino-anthrachinon (Cl, Br → $NH_2$) 412 |
| 231853 | Höchst | 1909 | 10 | 661 | 2-Anthrachinonyl-harnstoffe 432 |
| 231854 | Höchst | 1909 | 10 | 730 | Anthrachinonylamino-anthrachinon-thioxanthone 691, 692 |
| 232076 | Bayer | 1909 | 10 | 647 | Anthrachinon-ketodihydro-thiazine 706 |
| 232127 | Höchst | 1909 | 10 | 588 | Anthrachinonyl-glycine 197, 418 |
| 232135 | Höchst | 1909 | 10 | 676 | Küpenfarbstoff aus 2-Anthrachinonyl-harnstoffchlorid 441 |
| 232262 | Bayer | 1909 | 10 | 636 | Alkoxy-anthrimide ($NO_2$, Br → OR) 465 |
| 232526 | Höchst | 1910 | 10 | 702 | Pheno- und Naphtho-anthrachinon-azine 709 |
| 232711 | Agfa | 1910 | 10 | 731 | Anthrachinon-thiazole 634 |
| 232712 | Agfa | 1910 | 10 | 732 | Anthrachinon-thiazole 634 |
| 232739 | Höchst | 1909 | 10 | 659 | 2,2′-Di-anthrachinonyl-harnstoff 431, 460 |
| 232791 | Höchst | 1909 | 10 | 678 | 2,2′Di-anthrachinonyl-thioharnstoff 433 |
| 232792 | Höchst | 1909 | 10 | 679 | 1,1′Di-anthrachinonyl-thioharnstoff (?) 433 |
| 232793 | Höchst | 1909 | 10 | 679 | Küpenfarbstoffe aus Anthrachinonyl-thioharnstoffen (Thiazoline?) (433, 634) |
| 233038 | Agfa | 1910 | 10 | 704 | Bromierung von Anthrachinon-acridonen 680 |
| 233072 | Agfa | 1910 | 10 | 733 | Acylamino-anthrachinon-thiazole 634 |
| 233073 | Bayer | 1909 | 10 | 652 | Benzoylamino-anthrachinone als Körperfarben 445 |
| 233126 | Bayer | 1909 | 10 | 609 | Sulfierung von Arylamino-pyridono-anthronen 645, 647 |
| 233779 | Geigy | 1910 | 10 | 620 | Amino-2,3-benzanthrachinon-sulfosäuren (OH → $NH_2$) 598 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 234289 | Ch. Fabr. Grünau | 1908 | 10 | 574 | Anthrachinon aus Anthracen (mit $NO_2$ 211 |
| 234294 | Bayer | 1909 | 10 | 699 | N-Alkyl-indanthrene 716, 718, 729 |
| 234518 | Bayer | 1910 | 10 | 628 | Arylierung von Amino-anthrachinonen 420 |
| 234749 | Bad. | 1910 | 10 | 686 | Nitrierung des Isoviolanthrons 780, 783 |
| 234917 | Bad. | 1910 | 10 | 584 | Amino-anthrachinone (Phthalsäuresynthese) 408 |
| 234922 | Bad. | 1910 | 10 | 680 | Anthrachinonyl-thioharnstoffe 433 |
| 234977 | Bad. | 1909 | 10 | 713 | Anthrachinon-acridone und -thioxanthone 676, 689 |
| 235094 | Bayer | 1910 | 10 | 744 | Cyclische Bis-anthrachinonylen-thioäther-oxyde 699 |
| 235312 | Bayer | 1910 | 10 | 589 | Alkylierung von Amino-anthrachinonen mit Alkylenoxyden 417, 454 |
| 235776 | Wed. | 1909 | 10 | 612 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren ($NO_2 \rightarrow NHR$) 426, 456 |
| 236375 | Höchst | 1909 | 10 | 662 | Anthrachinonyl-harnstoffe 432, 460 |
| 236407 | Bayer | 1910 | 10 | 632 | Kondensation von Halogen-anthrachinonen mit Isatin 423 |
| 236441 | Agfa | 1910 | 10 | 705 | Anthrachinonylamino-anthrachinon-acridone 680 |
| 236442 | Bad. | 1910 | 10 | 633 | Nitro-anthrachinon-carbonsäure-arylamide 496 |
| 236604 | Bayer | 1909 | 10 | 581 | Eliminierung von Brom aus Brom-amino-anthrachinonen 475 |
| 236769 | Höchst | 1910 | 10 | 591 | Benzylierung von Amino-anthrachinonen mit Formaldehyd + Dimethylanilin 417 |
| 236857 | Bad. | 1910 | 10 | 721 | Anthrachinon-oxazole 630 |
| 236978 | Höchst | 1909 | 10 | 664 | Anthrachinonyl-harnstoffe 432 |
| 236979 | Höchst | 1909 | 10 | 665 | Anthrachinonyl-aryl-harnstoffe 432, 433 |
| 236980 | Höchst | 1909 | 10 | 666 | Anthrachinonyl-harnstoffe 432 |
| 236981 | Höchst | 1909 | 10 | 667 | Anthrachinonyl-aryl-harnstoffe 433 |
| 236982 | Höchst | 1909 | 10 | 667 | Zwischenprodukt für Anthrachinonyl-harnstoffchlorid 432, 440 |
| 236983 | Höchst | 1909 | 10 | 669 | Anthrachinonyl-aryl-harnstoffe 432 |
| 236984 | Höchst | 1909 | 10 | 674 | Sulfosäuren von Anthrachinonyl-aryl-harnstoffen 432 |
| 237199 | Bayer | 1908 | 10 | 524 | Kondensation von Anthrol und Dibrom-isatinchlorid 115, 116 |
| 237236 | Bad. | 1910 | 10 | 708 | Anthrachinon-acridone 676, 680, 689 |
| 227237 | Bad. | 1910 | 10 | 710 | Anthrachinon-acridone 676, 689 |
| 237546 | Bad. | 1910 | 10 | 711 | Anthrachinon-acridone 675, 689 |
| 237751 | Griesh.-El. | 1910 | 10 | 690 | Küpenfarbstoffe aus Dianthron und Dihydrodianthron 745 |
| 237946 | Wed. | 1909 | 10 | 610 | Säurefarbstoffe aus Anthraflavinsäure (529) |
| 238106 | Ullmann | 1910 | 10 | 605 | Halogenierte Phenylamino-anthrachinon-carbonsäuren (423) |
| 238158 | Bad. | 1910 | 10 | 723 | Anthrachinon-oxazole 630 |
| 238488 | Bayer | 1910 | 10 | 646 | Hydroxylierung von Benzoylamino-anthrachinonen 437, 460 |
| 238550 | Höchst | 1909 | 10 | 670 | Anthrachinonyl-harnstoffe 432 |
| 238551 | Höchst | 1909 | 10 | 671 | 2,2′-Di-anthrachinonyl-harnstoff 429, 431 |
| 238552 | Höchst | 1909 | 10 | 671 | 2,2′-Dianthrachinonyl-harnstoff 431 |
| 238553 | Höchst | 1909 | 10 | 672 | Anthrachinonyl-harnstoffe 431 |
| 238977 | Agfa | 1910 | 10 | 706 | Acylamino-anthrachinon-acridone 680 |
| 238978 | Agfa | 1910 | 10 | 707 | Acylamino-anthrachinon-acridone 680 |
| 238979 | Bad. | 1910 | 10 | 693 | Indanthren-homologe 714, 716 |
| 238980 | Bad. | 1910 | 10 | 688 | Pyranthron 750, 767 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 238981 | Bayer | 1910 | 10 | 757 | Anthrachinon-imidazole 636, 637 |
| 238982 | Bayer | 1910 | 10 | 759 | Anthrachinon-imidazole 638 |
| 238983 | Ullmann | 1910 | 10 | 723 | Anthrachinon-thioxanthone 689, 692 |
| 239211 | Bayer | 1910 | 10 | 697 | Indanthrene 715 |
| 239543 | Höchst | 1909 | 10 | 716 | Acylamino- und Arylamino-anthrachinon-acridone 680 |
| 239544 | Bayer | 1910 | 10 | 638 | Küpenfarbstoffe aus Anthrimiden mit konz. Schwefelsäure (Algololiv) 659, 660, 662 |
| 239671 | Scholl | 1910 | 10 | 682 | *Peri*-Methode (Benzanthron, Pyranthron, Violanthron 562, 751, 776 |
| 239674 | Höchst | 1910 | 10 | 533 | Indigoide aus 1-Oxy-anthron 190 |
| 239762 | Höchst | 1909 | 10 | 595 | Anthrachinonyl-mercaptane 521, 652 |
| 240002 | Bad. | 1910 | 10 | 714 | Pyranthron-acridone 676, 770 |
| 240079 | Höchst | 1909 | 10 | 654 | Benzoylaminobenzoyl-amino-anthrachinone 445 |
| 240080 | Höchst | 1910 | 10 | 639 | Küpenfarbstoffe aus Anthrimiden und Aluminiumchlorid (Carbazole) 625, 629 |
| 240192 | Höchst | 1909 | 10 | 675 | Halogenierung des 2,2′-Di-anthrachinonyl-harnstoffes 470 |
| 240265 | Bayer | 1909 | 10 | 701 | Färben mit N-Alkyl-indanthren (Algolblau K) aus kalter Küpe 717 |
| 240276 | Bayer | 1910 | 10 | 696 | *o*-Amino-anthrimide 463, 466 |
| 240327 | Höchst | 1909 | 10 | 718 | 1,4-Bis-arylamino-anthrachinon-carbonsäuren 676, 680 |
| 240520 | Bad. | 1910 | 10 | 749 | Anthrachinonyl-aldehyd-anthrachinonyl-hydrazone 487 |
| 240792 | Agfa | 1910 | 10 | 737 | Schwefeln von Amino-anthrachinonen mit Chlorschwefel 529, 720 |
| 240834 | Bad. | 1910 | 10 | 606 | 1,1′Dianthrachinonyl-2,2′-dialdehyde 541 |
| 241442 | Agfa | 1910 | 10 | 706 | Anthrachinonylamino-anthrachinon-acridone 680 |
| 241472 | Bad. | 1910 | 10 | 687 | 1,1′Dianthrachinonyl-2,2′dialdehyde 488, 538, 541, 542 |
| 241624 | Scholl | 1910 | 10 | 599 | Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure aus 1,2-Benzanthrachinon 493, 612 |
| 241631 | Griesh.-El. | 1910 | 10 | 689 | Küpenfarbstoffe aus Anthrachinonderivaten mit $AlCl_3$ 745 |
| 241786 | Bad. | 1911 | 10 | 750 | Anthrachinonyl-aldehyd-anthrachinonyl-hydrazone 487 |
| 241805 | Bad. | 1911 | 10 | 748 | Azomethine aus Anthrachinon-aldehyd 488 |
| 241806 | Bayer | 1911 | 10 | 594 | Alizarin aus Anthrachinon durch Alkalischmelze 321 |
| 241822 | Höchst | 1909 | 10 | 656 | 2-Anthrachinonyl-harnstoffchlorid 431 |
| 241825 | Bayer | 1908 | 10 | 525 | Indigoide aus Anthrol mit Methyl-isatinchlorid 116 |
| 241826 | Bayer | 1909 | 10 | 526 | Indigoide aus Anthrol mit Brom-naphthisatinchlorid 116 |
| 241827 | Bayer | 1909 | 10 | 527 | Indigoide aus Anthrol mit Naphthisatinchlorid 116 |
| 241837 | Höchst | 1910 | 10 | 630 | Arylierung von Amino-anthrachinonen 420 |
| 241838 | Höchst | 1910 | 10 | 630 | Arylierung von Amino-anthrachinonen 420 |
| 241985 | Höchst | 1908 | 10 | 596 | Anthrachinonyl-mercaptane 521 |
| 242029 | Cassella | 1910 | 10 | 734 | Küpenfarbstoff aus Anthracen und Chlorschwefel 785 |
| 242053 | Höchst | 1910 | 10 | 532 | Indigoide aus 1-Oxy-anthron und Isatinen 153, 190 |
| 242063 | Bad. | 1911 | 10 | 715 | Halogenierung von Anthrachinon-acridonen 680, 689 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Friedländer Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 242291 | Höchst | 1909 | 10 | 673 | Kondensation der Harnstoffchlorid-Zwischenprodukte mit Phenolen 433 |
| 242292 | Höchst | 1909 | 10 | 674 | 2,2'Di-anthrachinonyl-harnstoff 431 |
| 242379 | Höchst | 1910 | 10 | 592 | Alkyläther der α-Oxy-anthrachinone 345 |
| 242386 | Ullmann | 1910 | 10 | 724 | Anthrachinonylamino-anthrachinon-thioxanthone 691 |
| 242621 | Bad. | 1911 | 10 | 685 | Schwefeln von Nitro-methyl-benzanthron 529 |
| 243077 | Scholl | 1911 | 10 | 600 | Halogen-anthrachinon-1,2-dicarbonsäuren 493, 498, 612 |
| 243489 | Agfa | 1909 | 10 | 631 | Arylamino-anthrachinone (Cl → NHR) 423 |
| 243490 | Höchst | 1909 | 10 | 653 | Acylamino-anthrachinone über Harnstoffchloride (432) |
| 243586 | Höchst | 1909 | 10 | 716 | Anthrachinon-acridone 676, 680, 687 |
| 243587 | Höchst | 1910 | 10 | 728 | Anthrachinon-thioxanthone 689, 692 |
| 243649 | Höchst | 1910 | 10 | 591 | Alkyläther der α-Oxy-anthrachinone 345 |
| 243750 | Bad. | 1911 | 10 | 726 | Anthrachinon-thioxanthone 689, 691, 692, 693 |
| 243751 | Ciba | 1911 | 10 | 684 | Cibanonblau 3 G 529 |
| 243788 | Ullmann | 1909 | 10 | 598 | Anthrachinon-carbonsäuren aus Nitrilen 495, 498, 503 |
| 244372 | Wed. | 1910 | 10 | 614 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren ($NO_2$ → NHR) 426 |
| 244705 | Höchst | 1911 | 10 | 720 | Küpenfarbstoffe aus Anthrachionylamino-anthrachinon-acridonen (Carbazole?) 625 |
| 245014 | Wed. | 1911 | 10 | 616 | Säurefarbstoffe 426 |
| 245191 | Höchst | 1910 | 10 | 757 | Anthrachinonyl-triazole 510 |
| 245232 | Wed. | 1911 | 10 | 611 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (Cl, $NO_2$ → NHR) (423, 426) |
| 245233 | Wed. | 1911 | 10 | 612 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (Cl, $NO_2$ → NHR) (423, 426) |
| 245234 | Höchst | 1910 | 10 | 736 | Küpenfarbstoff aus 2-Amino-anthrachinon, Paraformaldehyd und Schwefel |
| 245768 | Höchst | 1910 | 10 | 735 | Küpenfarbstoffe aus Amino-anthrachinonen und Chlorschwefel 720 |
| 245875 | Höchst | 1910 | 10 | 719 | *Bz*-Halogen-anthrachinon-acridone 676, 687, 688 |
| 245973 | Griesh.-El. | 1910 | 10 | 754 | Anthrachinonyl-triazole 510 |
| 245987 | Bayer | 1911 | 10 | 595 | Alizarin aus Anthrachinon durch Alkalischmelze 321 |
| 246079 | Bayer | 1911 | 11 | 589 | Leukochinizarin 184, 185, 332 |
| 246085 | Höchst | 1910 | 11 | 714 | Küpenfarbstoffe aus β-Diazo-anthrachinonen und Äthylendiamin 509 |
| 246086 | Bad. | 1911 | 10 | 681 | Küpenfarbstoff aus 2-Amino-anthrachinon und Thiophosgen 433 |
| 246477 | Bad. | 1911 | 11 | 572 | Anthrachinonyl-amidine 418 |
| 246579 | Höchst | 1910 | 10 | 533 | Indigoide aus 1-Anthrol und Methylendioxyisatin 116 |
| 246867 | Agfa | 1909 | 10 | 737 | Küpenfarbstoffe aus 1-Amino-4-oxy-anthrachinon und Chlorschwefel 529, 720 |
| 246966 | Bad. | 1911 | 10 | 725 | Anthrachinon-acridone 676, 687 |
| 247187 | J. Meyer | 1911 | 11 | 694 | Benzanthrone (?) mittels Ketonen 562 |
| 247245 | Wed. | 1911 | 10 | 618 | Di-arylamino-anthraflavin-disulfosäure 426 |
| 247246 | Bayer | 1911 | 10 | 760 | Anthrachinon-imidazole 638 |
| 247352 | Höchst | 1909 | 10 | 692 | Azo-anthrachinone 510, 715 |
| 247411 | Bad. | 1911 | 10 | 602 | 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäuren 412, 413, 423, 498, 504 |
| 247412 | Bad. | 1911 | 11 | 602 | Di-anthrachinonyl-disulfide (Phthalsäuresynthese) 523 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 247416 | Cassella | 1911 | 10 | 734 | Küpenfarbstoff aus Anthracen und Chlorschwefel 785 |
| 248169 | Bayer | 1911 | 10 | 746 | Anthrachinon-thiazone 704 |
| 248170 | Bad. | 1911 | 11 | 666 | Anthrachinon-acridone 676 |
| 248171 | Bad. | 1911 | 11 | 658 | Anthrachinon-thianthrene und -thiazine 699, 704 |
| 248469 | Höchst | 1910 | 10 | 729 | Acylamino-anthrachinon-thioxanthone 691 |
| 248582 | Bad. | 1911 | 11 | 676 | *o*-Diazine von Anthrachinon-acridonen 649, 681 |
| 248655 | Bayer | 1910 | 10 | 627 | Arylierung von Amino-anthrachinonen 420 |
| 248656 | Bad. | 1911 | 11 | 573 | Anthrachinonyl-amidine 418 |
| 248838 | Agfa | 1911 | 10 | 604 | *o*-Amino-anthrachinon-carbonsäuren (Phthalsäuresynthese) 407, 500 |
| 248996 | Bad. | 1911 | 11 | 675 | Thioäther von Anthrachinon-acridone und -thioxanthone (Cl → SR) 680, 687, 690, 691 |
| 248997 | Bad. | 1911 | 11 | 626 | *ω*-Anthrachinonyl-acetylamino-anthrachinon 416 |
| 248998 | Ullmann | 1911 | 11 | 582 | Arylamino-pyridazono-anthrone 650 |
| 248999 | Ullmann | 1911 | 11 | 708 | 3,3′Dibrom-flavanthren 538, 539, 754 |
| 249000 | Cassella | 1910 | 11 | 621 | Anthrachinon-carbazol aus Anthrimiden 625 |
| 249124 | Griesh.-El. | 1910 | 10 | 575 | Anthron 148, 220 |
| 249225 | Höchst | 1908 | 10 | 740 | Anthrachinonyl-thioäther 525 |
| 249368 | Bayer | 1911 | 11 | 586 | Oxy-anthrachinone direkt aus Anthrachinon (Alkalischmelze) 321 |
| 249721 | Bayer | 1911 | 11 | 551 | Mononitrierung von *α*-Dihalogen-anthrachinonen 288, 289 |
| 249938 | Höchst | 1910 | 10 | 635 | Hydroxylierung von Anthrimiden 465 |
| 250075 | K. H. Meyer | 1910 | 10 | 572 | Oxanthron direkt aus Anthracen 45 |
| 250090 | Bayer | 1911 | 11 | 639 | Anthrachinon-thiazole 633, 634 |
| 250091 | Schaarschmidt | 1911 | 11 | 705 | Küpenfarbstoffe aus Benzanthron-carbonsäuren 786 |
| 250271 | Schaarschmidt | 1910 | 11 | 681 | Nitrierung von Anthrachinon-thioxanthonen 691 |
| 250272 | Schaarschmidt | 1910 | 11 | 682 | Acylamino-anthrachinon-thioxanthone 691 |
| 250273 | Bad. | 1911 | 11 | 599 | Anthrachinonyl-thioäther-sulfosäuren (Cl, Br → SR) 523 |
| 250274 | Griesh.-El. | 1911 | 11 | 649 | Anthrachinonyl-triazole 510 |
| 250742 | Bad. | 1911 | 11 | 594 | Anthrachinon-carbonsäuren ($CH_3$ → COOH) 492, 498, 503 |
| 250885 | Höchst | 1911 | 11 | 577 | Pyridono-anthron-carbonsäuren 644 |
| 251020 | Höchst | 1911 | 11 | 711 | Kondensation von Anthronen mit Chinon und Chloranil 154 |
| 251021 | Höchst | 1911 | 11 | 616 | Anthrachinon-carbazole aus Anthrimiden 466, 625, 629 |
| 251115 | Bad. | 1911 | 11 | 600 | Amino- und Oxy-anthrachinonyl-thioäther (Cl, Br → SR) 523 |
| 251234 | Höchst | 1911 | 11 | 612 | Kondensation von Oxy-anthrachinonen mit Chlorschwefel 529 |
| 251235 | Höchst | 1911 | 11 | 613 | Kondensation von Oxy-anthrachinonen mit Schwefel 529 |
| 251236 | Bayer | 1911 | 11 | 587 | Oxy-anthrachinone direkt aus Anthrachinon 321 |
| 251350 | Höchst | 1911 | 11 | 618 | Anthrachinon-carbazole aus Anthrimiden 466, 625 |
| 251480 | Schaarschmidt | 1910 | 11 | 645 | Anthrachinon-imidazole 637 |
| 251695 | Bayer | 1911 | 11 | 537 | Anthracen-monosulfosäuren 44, 110, 111 |
| 251696 | Bad. | 1911 | 11 | 682 | Anthrachinon-xanthone 694, 696 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 251709 | Bad. | 1911 | 11 | 601 | Sulfierung von Anthrachinonyl-thioaryläthern 523 |
| 251845 | Weiler-t. Meer | 1911 | 11 | 627 | Oxydation von Arylamino-anthrachinonen zu Benzidinen 421 |
| 251956 | Bayer | 1911 | 11 | 643 | Küpenfarbstoffe aus *o*-Diamino-anthrachinonen und Isatinen 709 |
| 252529 | Bayer | 1911 | 11 | 654 | N-Alkyl-anthrachinon-hydroazine 710 |
| 252530 | Bayer | 1911 | 11 | 608 | Coerthiëne aus Di-anthrachinonyl-sulfiden 659 |
| 252578 | Bad. | 1911 | 11 | 545 | $\alpha$-Chlor-anthrachinone ($NO_2 \rightarrow Cl$) 276, 278 |
| 252659 | Bad. | 1911 | 11 | 695 | Schwefeln von Nitro-methyl-benzanthron 529 |
| 252759 | Bayer | 1911 | 11 | 538 | Anthrachinon aus Anthracen (Elektrolyse) 212 |
| 252839 | Bayer | 1911 | 11 | 640 | Anthrachinon-oxazole und -thiazole 631 |
| 253088 | Griesh.-El. | 1911 | 11 | 650 | Nitrierung von Anthrachinonyl-azimiden 510 |
| 253089 | Bayer | 1911 | 11 | 642 | Anthrachinon-thiazoline 634, 636 |
| 253090 | Bad. | 1911 | 11 | 673 | Reinigung von Anthrachinon-acridonen über die Salze 682 |
| 253238 | Höchst | 1910 | 11 | 715 | Küpenfarbstoffe aus $\beta$-Diazo-anthrachinonen- und Ammoniak 509 |
| 253507 | Höchst | 1908 | 11 | 610 | Anthrachinonyl-thioäther 525 |
| 253683 | Höchst | 1909 | 11 | 554 | Monohalogen-2-amino-anthrachinone 474, 479 |
| 253714 | Höchst | 1911 | 11 | 629 | Arylamino-anthrachinone (420) |
| 253983 | Sander | 1911 | 11 | 680 | Anthrachinon-thioxanthone 689, 692 |
| 254023 | Schaarschmidt | 1911 | 11 | 703 | Anthrachinon-imidazolyl-violanthrone 571, 782 |
| 254091 | Agfa | 1911 | 11 | 564 | Halogenierung von Acylamino-benzoyl-benzoesäuren 235 |
| 254096 | Bad. | 1912 | 11 | 674 | Nitrierung von Halogen-anthrachinon-acridonen 680 |
| 254097 | Bad. | 1912 | 11 | 677 | *o*-Diazine von Anthrachinon-thioxanthonen 649 |
| 254098 | Ciba | 1911 | 11 | 699 | Schwefeln von 2-Methyl-benzanthron (Cibanonblau 3 G) 529, 786 |
| 254185 | Höchst | 1911 | 11 | 561 | Nitrierung von Acylamino-anthrachinonen 481, 485 |
| 254186 | Höchst | 1911 | 11 | 614 | Dinitrierung von 1,1′-Dianthrimid 464 |
| 254450 | Bad. | 1911 | 11 | 546 | Chlor-anthrachinone ($NO_2 \rightarrow Cl$) 276, 278 |
| 254475 | Höchst | 1911 | 11 | 665 | Nitro-anthrachinonyl-anthranilsäure ($Cl \rightarrow NHR$) 423 |
| 254561 | Bayer | 1912 | 11 | 606 | Di-anthrachinonyl-sulfide 526 |
| 254710 | Ch. Fabr. Grünau | 1910 | 11 | 540 | Anthrachinon aus Anthracen (mit $NO_2$) 211 |
| 254743 | Ullmann | 1911 | 11 | 634 | Anthrachinon-thiazole 633 |
| 254744 | Höchst | 1911 | 11 | 623 | 2-Anthrachinonyl-aryl-thioharnstoffe 433 |
| 254745 | Bayer | 1912 | 11 | 648 | Anthrachinon-azimide 510 |
| 255031 | Bayer | 1912 | 11 | 588 | Chinizarin (Phthalsäuresynthese, aus Chlorphenol) 232, 306 |
| 255121 | Bayer | 1912 | 11 | 596 | Chlorierung von Anthrachinon-carbonsäuren 496, 498, 503 |
| 255340 | Höchst | 1910 | 11 | 715 | Küpenfarbstoffe aus Diazo-anthrachinonen und Amino-anthrachinonen 509 |
| 255591 | Irma Ullmann | 1910 | 11 | 604 | 2,2′-Dianthrachinonylsulfid 526 |
| 255641 | Griesh.-El. | 1912 | 11 | 583 | Pyrazolanthrongelb 619, 768 |
| 255821 | Höchst | 1911 | 11 | 628 | Arylamino-anthrachinone 419 |
| 255822 | Höchst | 1911 | 11 | 615 | Küpenfarbstoffe aus 4,4′-Diamino-1,1′-dianthrimid (Carbazole?) 465 |
| 256165 | Höchst | 1911 | 11 | 616 | Sulfierung von 4-Arylamino-1,1′-dianthrimid (437) |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Friedländer Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 256297 | Höchst | 1911 | 11 | 579 | Pyridono-anthrone, Pyridino-anthrone 645 |
| 256344 | Bad. | 1912 | 11 | 597 | 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure (Cl → NHR) 412, 413, 423, 500, 675 |
| 256515 | Bad. | 1911 | 11 | 551 | Amino-, Alkylamino- und Arylamino-anthrachinone ($SO_3H$ → NHR) 411, 412, 423 |
| 256623 | Höchst | 1911 | 11 | 540 | Anthrachinon aus Anthracen (mit $NO_2$) 211 |
| 256626 | Höchst | 1911 | 11 | 678 | Anthrachinon-acridone 676 |
| 256667 | Bayer | 1912 | 11 | 1128 | Anthrachinonyl-selenocyanide 520, 525 |
| 256761 | Höchst | 1912 | 11 | 584 | Anthrachinonyl-hydrazone-aromatischer Oxyaldehyde 513 |
| 256900 | Bayer | 1911 | 11 | 623 | 2,2′-Di-anthrachinonyl-thioharnstoff (?) 433 |
| 257084 | Ch. Fabr. Sandoz | 1911 | 11 | 717 | Dialkylamino-coeruleine 655 |
| 257811 | Höchst | 1909 | 11 | 613 | Anthrimide 463, 464 |
| 257832 | Wed. | 1912 | 11 | 660 | Dianthrachinonylendioxyd (Erwecogelb) 347, 697 |
| 258343 | Agfa | 1912 | 11 | 565 | Laktame der 2-Amino-benzoyl-benzoesäuren 408 |
| 258439 | Höchst | 1911 | 11 | 714 | Oxydationsprodukt aus 1-Amino-anthrachinon (mit $HClO_3$) (714) |
| 258556 | Höchst | 1911 | 11 | 549 | Halogenierte Di- und Trichinone (?) 533 |
| 258561 | Bad. | 1910 | 11 | 671 | Halogenierung von Anthrachinon-acridonen 680, 691 |
| 258808 | Agfa | 1910 | 11 | 684 | Coeramidonin-Ringschluß in Anthrachinonyl-amino-anthrachinon-acridonen 659 |
| 259037 | Bayer | 1911 | 11 | 641 | Anthrachinon-oxazole und -thiazole 635 |
| 259365 | Bad. | 1912 | 11 | 595 | Anthrachinon-α-carbonsäuren ($CH_3$ → COOH) 492, 498, 503 |
| 259370 | Bad. | 1912 | 11 | 698 | Hydroxylierung (?) von Violanthron 781 |
| 259432 | Griesh.-El. | 1912 | 11 | 560 | Umlagerung von Nitraminen in Nitro-amino-anthrachinone 434, 441, 484, 485, 507 |
| 259560 | Höchst | 1909 | 11 | 610 | Amino-di-anthrachinonyl-sulfide 525 |
| 259881 | Höchst | 1912 | 11 | 710 | Küpenfarbstoff aus 1-Methyl-4-chlor-anthrachinon und Brom 281 |
| 260020 | Bad. | 1912 | 11 | 699 | Violanthronderivate 781 |
| 260562 | Bad. | 1912 | 11 | 537 | 9,10-Dihalogen-anthracen-2-sulfosäure 110 |
| 260662 | Höchst | 1911 | 11 | 709 | Anthraflavon 271, 272, 610 |
| 260765 | Bayer | 1911 | 11 | 591 | Pseudopurpurin aus Alizarin-3-carbonsäure 501, 503, 504 |
| 260899 | Agfa | 1912 | 11 | 566 | 1,4-Diamino-anthrachinone (Phthalsäuresynthese) 408, 478 |
| 260905 | Bad. | 1911 | 11 | 637 | Anthrachinon-thiazole und -thiazoline 633, 634, 635 |
| 261270 | Bad. | 1911 | 11 | 558 | Brom-amino-anthrachinone 475, 479 |
| 261271 | Bad. | 1911 | 11 | 559 | Brom-amino-anthrachinone 475 |
| 261495 | Cassella | 1911 | 11 | 621 | Hydrongelb (Phthalsäuresynthese) 624, 628, 629 |
| 261557 | Ciba | 1912 | 11 | 701 | Cibanongrün 529, 786 |
| 261737 | Bad. | 1911 | 11 | 644 | Anthrachinon-imidazoline 639 |
| 261885 | Agfa | 1912 | 11 | 568 | 1,4-Diamino-anthrachinon-2-carbonsäure (Phthalsäuresynthese) 500 |
| 262076 | Griesh.-El. | 1912 | 11 | 549 | 2-Diazo-anthrachinon + Hypochlorit 435 |
| 262252 | Höchst | 1911 | 11 | 678 | Küpenfarbstoffe aus Anthrachinonylamino-anthrachinon-acridonen (Carbazole?) 625 |
| 262469 | Bayer | 1912 | 11 | 687 | Coeramidonin-carbonsäuren 659 |
| 262477 | Höchst | 1911 | 11 | 611 | Anthrachinonyl-thioaryläther 526 |
| 262478 | Ciba | 1912 | 11 | 702 | Schwefeln von Nitro-methyl-benzanthron (786) |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 262788 | Höchst | 1911 | 11 | 618 | Anthrachinon-carbazole aus Anthrimiden 464, 625 |
| 263078 | Bad. | 1912 | 11 | 675 | Anthrachinon-acridone 680 |
| 263340 | Höchst | 1912 | 11 | 543 | Anthrachinon-sulfinsäuren 516, 528 |
| 263395 | Bad. | 1911 | 11 | 555 | Brom-amino-anthrachinone 299, 474, 479 |
| 263423 | Bayer | 1911 | 11 | 570 | $\beta$-Phenoxy-$\alpha$-amino-anthrachinone (Br, Cl → $OC_6H_5$) 347 |
| 263424 | Bayer | 1911 | 11 | 692 | Küpenfarbstoffe aus Arylamino-anthrachinonen (Carbazole?) 625 |
| 263621 | Wed. | 1911 | 11 | 663 | Küpenfarbstoffe aus 1-Chlor-2-oxy-amino-anthrachinonen 347, 697 |
| 264010 | Bayer | 1912 | 11 | 580 | Chlor-pyridono-anthrone 646, 663 |
| 264042 | Höchst | 1912 | 11 | 679 | Küpenfarbstoff aus 5-($\alpha$-Anthrachinonylamino)-anthrachinon-1,2-acridon (Carbazol?) 625 |
| 264043 | Griesh.-El. | 1912 | 11 | 647 | Küpenfarbstoffe aus $o$-Diamino-anthrachinonen und Glyoxylsäure 708 |
| 264139 | Bayer | 1912 | 11 | 1129 | Isoselenazolo-anthrone 622, 623 |
| 264290 | Bayer | 1912 | 11 | 646 | Anthrachinon-imidazoline 639 |
| 264940 | Bayer | 1912 | 11 | 1129 | Selenophenole des Anthrachinons 521, 528 |
| 264941 | Bayer | 1912 | 11 | 1130 | Selenophenole und Diselenide des Anthrachinons 521, 523 |
| 264943 | Bad. | 1912 | 11 | 635 | Anthrachinon-thiazole 635 |
| 265194 | Ciba | 1912 | 11 | 702 | Oxydation des Cibanonblau 3 G 529, 786 |
| 265647 | Wed. | 1912 | 11 | 661 | Brom-di-anthrachinonylen-dioxyd 347, 697 |
| 265725 | Höchst | 1912 | 11 | 689 | Kondensation von Amino-anthrachinonen mit Naphtholen 659 |
| 265727 | Bad. | 1911 | 11 | 556 | Brom-amino-anthrachinone 299, 475, 479 |
| 266521 | Höchst | 1912 | 11 | 542 | Anthrachinon-$\beta$-sulfochloride 301 |
| 266563 | Bad. | 1911 | 11 | 557 | Brom-amino-anthrachinone 299, 479 |
| 266945 | Höchst | 1912 | 11 | 655 | Anthrachinon-oxazine 700, 703 |
| 266946 | Höchst | 1912 | 11 | 656 | Anthrachinon-oxazin 702 |
| 266952 | Bad. | 1911 | 11 | 660 | Anthrachinon-thiazine 704, 717 |
| 267081 | Agfa | 1912 | 11 | 593 | Anthrachinonyl-aldehyde 486 |
| 267211 | Bad. | 1912 | 11 | 599 | 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure (Cl → NHR) 500 |
| 267212 | Höchst | 1912 | 11 | 552 | 2-Amino-anthrachinon ($SO_3H$ → $NH_2$) ($BaCl_2$-Zusatz) 411, 412 |
| 267414 | Cassella | 1912 | 11 | 631 | Arylamino-anthrimide (Arylierung mit $\alpha$-Naphthochinon) 421, 466 |
| 267415 | Cassella | 1912 | 11 | 632 | Arylamino-anthrimide (Arylierung mit $\alpha$-Naphthochinon) 421 |
| 267416 | Cassella | 1912 | 11 | 633 | Arylamino-anthrimide (Arylierung mit Benzochinon) 421 |
| 267417 | Höchst | 1912 | 11 | 713 | Halogenierung des Kondensationsproduktes von Anthron und Chinon 154 |
| 267418 | Bad. | 1912 | 11 | 698 | Alkylierung und Acylierung von Amino-violanthron 780 |
| 267445 | Bayer | 1912 | 11 | 562 | Nitrierung von Acylamino-anthrachinonen 481, 485 |
| 267522 | Höchst | 1912 | 11 | 620 | Anthrachinon-carbazole aus Anthrimiden 625, 629 |
| 267523 | Bad. | 1912 | 11 | 636 | Anthrachinon-thiazole 635 |
| 267544 | Höchst | 1911 | 11 | 546 | 1-Chlor-anthrachinon ($SO_3H$ → Cl) 275 |
| 267546 | Höchst | 1909 | 11 | 709 | Anthraflavon 271 |
| 267833 | Höchst | 1912 | 11 | 619 | Anthrachinon-carbazol aus 1,1′-Diamino-2,2′-dianthrachinonyl 466, 624, 625, 629 |
| 268049 | Bad. | 1909 | 11 | 541 | Anthrachinon aus Anthracen (mit $NO_2$) 210 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 268219 | Bad. | 1912 | 11 | 665 | Anthrimid-*o*-carbonsäuren 676 |
| 268224 | Bad. | 1913 | 11 | 697 | Alkylamino-violanthron 780 |
| 268454 | Höchst | 1912 | 11 | 691 | Innere Kondensation von 1-(8-Amino-1-naphthyl)-amino-anthrachinonen 423 |
| 268504 | Bad. | 1912 | 11 | 711 | Nitrierung von Pyranthron 755 |
| 268505 | Bayer | 1913 | 11 | 653 | Halogenierung von Anthrachinon-isodiazolen (Indazolen) 642 |
| 268592 | Bayer | 1912 | 11 | 569 | Sulfuryl-1,4-diamino-anthrachinone 434, 441, 484 |
| 268646 | Braß | 1912 | 11 | 679 | Bis-anthrachinon-acridonyle 676 |
| 268793 | Bayer | 1912 | 11 | 581 | Oxy-pyridono-anthrone 646, 663 |
| 268984 | Bayer | 1912 | 11 | 563 | Nitrierung von Acylamino-anthrachinonen 481, 485 |
| 269194 | Bad. | 1911 | 11 | 693 | Coeramidonine aus Arylamino-anthrachinonen 660 |
| 269215 | Wed. | 1912 | 11 | 662 | Arylamino-di-anthrachinonylen-dioxyde 347, 697 |
| 269249 | Agfa | 1913 | 11 | 548 | Kernhalogenierung des 2-Methyl-anthrachinons 275 |
| 269749 | Höchst | 1913 | 11 | 690 | Kondensation von Amino-anthrachinonen mit Naphtholen 659 |
| 269800 | Schaarschmidt | 1912 | 11 | 670 | Anthrachinon-acridone und -thioxanthone 677, 690, 692 |
| 269801 | Cassella | 1912 | 11 | 634 | Arylamino-anthrachinone (mit Benzochinon und Chloranil) 421 |
| 269842 | Bayer | 1913 | 11 | 651 | Anthrachinon-isodiazole (Indazole) 641 |
| 269850 | Bad. | 1912 | 11 | 706 | Benzanthron-acridone und -thioxanthone 676 |
| 270579 | Bayer | 1912 | 11 | 625 | Küpenfarbstoffe aus Amino-anthrachinonen und Oxalester 430 |
| 270789 | Höchst | 1912 | 11 | 574 | Pyrrolo-anthrone 615 |
| 270790 | Höchst | 1912 | 11 | 575 | Anthrachinonyl-phenyl-glycine 423 |
| 271681 | Höchst | 1911 | 11 | 547 | Chlor-anthrachinone ($SO_3H \rightarrow Cl$) 275, 289 |
| 271745 | Bayer | 1912 | 11 | 624 | Di-anthrachinonyl-thioharnstoffe 433 |
| 271790 | Höchst | 1913 | 11 | 593 | Anthrachinon-*a*-nitrile ($Cl \rightarrow CN$) 495, 496 |
| 271902 | Agfa | 1912 | 11 | 583 | Alkylamino- und Arylamino-pyridazono-anthrone 650 |
| 271947 | Griesh.-El. | 1913 | 11 | 657 | Anthrachinon-thiazine 706 |
| 272296 | Bad. | 1913 | 11 | 668 | Halogenierung von Anthrachinon-acridonen 673 |
| 272297 | Bad. | 1913 | 11 | 669 | Anthrachinon-acridone und -thioxanthone 680, 688, 690 |
| 272298 | Bayer | 1911 | 11 | 605 | Di-anthrachinonyl-sulfide 526 |
| 272299 | Bayer | 1912 | 11 | 590 | 2-Nitro-chinizarin 393, 396 |
| 272300 | Bayer | 1912 | 11 | 607 | Di-anthrachinonyl-sulfid-sulfosäuren 523, 525 |
| 272301 | Bayer | 1913 | 11 | 592 | Pseudopurpurin aus Chinizarin-2-carbonsäure; Dichinone 534 |
| 272613 | Höchst | 1912 | 11 | 577 | Pyrrolo-anthrone 615 |
| 272614 | Höchst | 1912 | 11 | 691 | Kondensation von Naphthylamino-anthrachinonen mit Naphtholen 423, 659 |
| 273318 | Höchst | 1912 | 12 | 407 | Anthrachinon aus Anthracen (mit Chloraten) 211 |
| 273319 | Höchst | 1913 | 12 | 408 | Anthrachinon aus Anthracen (m. Chloraten) 211 |
| 273341 | Bayer | 1913 | 12 | 436 | Chinizarin-2-carbonsäure ($CH_3 \rightarrow COOH$) 492, 501 |
| 273443 | Griesh.-El. | 1913 | 12 | 424 | Anthrachinonyl-triazole 510 |
| 273444 | Höchst | 1913 | 12 | 470 | *cis-bisang.* Diphthaloyl-phenoxazin 700 |
| 273809 | Junghans | 1911 | 12 | 416 | 3-Brom-2-amino-anthrachinon 473, 479 |
| 273810 | Höchst | 1913 | 12 | 411 | Amino-anthrachinone ($SO_3H \rightarrow NH_2$) 412 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 274357 | Bayer | 1911 | 12 | 441 | Di-anthrachinonyl-sulfide 525 |
| 274783 | Scholl | 1913 | 12 | 435 | Furane des Anthrachinons 347, 623 |
| 274784 | Scholl | 1913 | 12 | 434 | Furane des Anthrachinons 540 |
| 274930 | Bad. | 1913 | 12 | 503 | Küpenfarbstoffe 785 |
| 275220 | Kardos | 1913 | 12 | 489 | Acetanthrengrün 123 |
| 275248 | Kardos | 1913 | 12 | 488 | 1,9-Malonyl-anthracen 559 |
| 275299 | Bayer | 1912 | 12 | 415 | Umlagerung von α-Brom-amino-anthrachinonen in die β-Isomeren 474, 479 |
| 275517 | Höchst | 1913 | 12 | 444 | Anthrachinon-nitrile (Br, Cl → CN) 495 |
| 275537 | Bad. | 1913 | 12 | 483 | Küpenfarbstoffe aus Nitro- und Amino-violanthron mit $AlCl_3$, $SbCl_5$ 780 |
| 275670 | Bad. | 1912 | 12 | 466 | Anthrachinon-carbazole (Phthalsäuresynthese) 623 |
| 275671 | Bad. | 1913 | 12 | 472 | Halogen-anthrachinon-acridone 673 |
| 276357 | Kardos | 1913 | 12 | 492 | Perylen-tetracarbonsäure-diimid (?) 773 |
| 276358 | Kardos | 1913 | 12 | 495 | Nitrierung von Perylenküpenfarbstoffen 773 |
| 276956 | Kardos | 1913 | 12 | 493 | Perylen-tetracarbonsäure-di-methylimid (?) 773 |
| 277393 | Griesh.-El. | 1913 | 11 | 553 | Sulfierung des 2-Amino-anthrachinons 293, 437 |
| 277439 | Höchst | 1912 | 12 | 443 | Anthrachinonyl-schwefelhalogenide 517 |
| 277733 | K. A. Hofmann | 1913 | 12 | 919 | Anthrachinon aus Anthracen (mit $NaNO_3$ + $MgSO_4$) 212 |
| 278424 | Bad. | 1913 | 12 | 501 | *Bz-Bz'*-Diaryl-pyranthrone 750, 754 |
| 278425 | Kalle | 1912 | 12 | 425 | Anthrachinonyl-triazine (510) |
| 278660 | Kardos | 1913 | 12 | 491 | N-Alkyl-aceanthrengrün 123, 771 |
| 279198 | Höchst | 1913 | 12 | 420 | Pyrrolo-anthrone 616 |
| 279866 | Bad. | 1913 | 12 | 419 | Nitrierung der Formaldehydverbindungen von Amino-anthrachinonen 418, 481 |
| 279867 | Bad. | 1913 | 12 | 445 | 1,2'Dianthrimid-2-carbonsäuren 463 |
| 280092 | Bad. | 1913 | 12 | 485 | Anthracen-1,9-dicarbonsäure aus Aceanthrenchinon 123, 124 |
| 280190 | Höchst | 1913 | 12 | 422 | Pyrrolo-anthrone 615, 616 |
| 280505 | Bad. | 1912 | 11 | 1199 | Chromverbindungen von Oxy-anthrachinonsulfosäuren 401 |
| 280646 | Agfa | 1913 | 12 | 453 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (Br, Cl → NHR) 425 |
| 280647 | Bad. | 1913 | 12 | 484 | Halogenierung von Nitro-violanthron und -isoviolanthron 780 |
| 280710 | Bad. | 1913 | 12 | 482 | Bromierung von Violanthronen 781 |
| 280711 | Cassella | 1913 | 12 | 474 | Küpenfarbstoff aus 1-Amino-anthrachinon und o-Chlor-benzaldehyd (Acridon?) 679 |
| 280712 | Cassella | 1913 | 12 | 475 | Anthrachinon-acridone 421, 675 |
| 280787 | Kalb | 1913 | 12 | 498 | Anthanthron 736 |
| 280839 | Kardos | 1913 | 12 | 486 | Aceanthrenchinon-monoxim 123, 560 |
| 280840 | Bayer | 1913 | 12 | 460 | Küpenfarbstoffe aus Anthrachinon-indazolen 642 |
| 280880 | Bad. | 1913 | 12 | 495 | Halogenierung von Perylen-tetracarbonsäure-di-alkylimid (?) 773 |
| 280881 | Bad. | 1913 | 12 | 455 | Arylierung von Amino-anthrachinonen 419 |
| 280882 | Bad. | 1913 | 12 | 461 | Anthrachinon-thiazole 635 |
| 280883 | Bad. | 1913 | 12 | 462 | Anthrachinon-thiazole 635 |
| 280975 | Höchst | 1913 | 12 | 433 | Äthylenäther des Alizarins 345, 697 |
| 281010 | Agfa | 1913 | 12 | 448 | Amino-anthrachinone (Phthalsäuresynthese) 246, 433, 463 |
| 281102 | Bayer | 1913 | 12 | 440 | Anthrachinonyl-mercaptane ($SO_3H$ → SH) 521 |
| 281490 | Ullmann | 1914 | 12 | 411 | Vakuumdestillation des 1-Nitro-anthrachinons 284 |
| 281911 | Höchst | 1914 | 12 | 403 | Anthrachinon-sulfochloride (300) |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 282265 | Bayer | 1913 | 12 | 447 | 2-Anthrachinonyl-acrylsäuren 495 |
| 282493 | Ullmann | 1913 | 12 | 427 | 4-Chlor-1-oxy-anthrachinone (Phthalsäuresynthese) 233, 245, 306, 384, 390 |
| 282494 | Ullmann | 1914 | 12 | 426 | 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon 387 |
| 282672 | Höchst | 1913 | 12 | 451 | Amino- und Arylamino-anthrachinone (Cl, $NO_2$ → NHR) 423, 426 |
| 282711 | Kardos | 1913 | 12 | 486 | Anthracen-1,9-dicarbonsäureimid 123 |
| 282818 | Höchst | 1913 | 12 | 401 | Polychlor-anthracene 85, 90, 91 |
| 282920 | Agfa | 1913 | 12 | 450 | Di-anthrachinonyl-thioharnstoffe (Phthalsäuresynthese) 433 |
| 283066 | Bad. | 1913 | 12 | 497 | Küpenfarbstoffe aus Naphthindenon 772 |
| 283106 | Höchst | 1912 | 12 | 399 | 9,10-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9,10) und -(2,3) 43, 83, 85, 87, 211, 262 |
| 283213 | Griesh.-El. | 1913 | 12 | 404 | Anthrachinon aus Anthracen (mit Salpetersäure) 210 |
| 283365 | Bad. | 1913 | 12 | 496 | Küpenfarbstoffe aus *peri*-Naphthindandion (Perylenderivate?) 772 |
| 283482 | Agfa | 1914 | 12 | 430 | Di-anthrachinonyl-oxyde 347 |
| 283724 | Bad. | 1913 | 12 | 474 | Halogenen-anthrachinon-acridon 673 |
| 283725 | Cassella | 1913 | 12 | 463 | Anthrachinon-thiazole (?) 635 |
| 284083 | Griesh.-El. | 1914 | 12 | 405 | Anthrachinon aus Anthracen (mit Salpetersäure) 210 |
| 284084 | Griesh.-El. | 1914 | 12 | 407 | Anthrachinon aus Anthracen (mit Salpetersäure) 210 |
| 284179 | Griesh.-El. | 1914 | 12 | 407 | Anthrachinon aus Anthracen (mit Salpetersäure) 210 |
| 284181 | Höchst | 1913 | 12 | 458 | Arylamino-anthrachinon-oxazole (OH → NHR) 630, 632 |
| 284207 | Höchst | 1913 | 12 | 459 | Küpenfarbstoffe aus *o*-Diamino-anthrachinonen und Chloral 639 |
| 284208 | Höchst | 1913 | 12 | 423 | Pyrrolo-anthrone 616 |
| 284209 | Höchst | 1913 | 12 | 421 | Oxy-pyridono-anthrone 644, 663 |
| 284210 | Kardos | 1913 | 12 | 490 | Aceanthrengrün 123, 771 |
| 284700 | Bad. | 1913 | 12 | 483 | Halogenierte Amino-violanthrinderivate 780 |
| 284790 | Höchst | 1913 | 12 | 402 | 9,10-Dichlor-anthracen-hexachlorid- und -octachlorid 84 |
| 284976 | Höchst | 1913 | 12 | 409 | β-Chlor-anthrachinone ($SO_3Cl$ → Cl) 276 |
| 286092 | Höchst | 1913 | 12 | 452 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (Br, Cl → NHR) 423, 426 |
| 286093 | Höchst | 1913 | 12 | 456 | Anthrachinon-oxazole 631 |
| 286094 | Höchst | 1913 | 12 | 457 | Anthrachinon-oxazole 630 |
| 286095 | Bayer | 1914 | 12 | 471 | Anthrachinon-acridone aus N-Anthrachinonyl-isatinen 676 |
| 286096 | Kardos | 1914 | 12 | 491 | N-Alkyl-aceanthrengrün 123, 771 |
| 286098 | Kardos | 1914 | 12 | 494 | Küpenfarbstoffe (Perylenderivate) 773 |
| 286468 | Kardos | 1914 | 12 | 497 | Küpenfarbstoffe aus Biacenaphthylidendion (Perylenderivate?) 772 |
| 287005 | Cassella | 1914 | 12 | 463 | Anthrachinon-thiazole (?) 635 |
| 287250 | Kalb | 1913 | 12 | 500 | Bromierung und Nitrierung des Anthanthrons 739 |
| 287270 | Bad. | 1913 | 12 | 431 | Ausführungsform von Alkalischmelzen (Alizarin, Indanthren, Pyranthron) 319, 715, 749 |
| 287523 | Cassella | 1914 | 12 | 465 | Anthrachinon-thiazole (?) 635 |
| 287590 | Höchst | 1913 | 12 | 480 | Chlorierung des Indanthrens 720 |
| 287614 | Bad. | 1914 | 12 | 477 | Amino-anthrachinon-acridon-sulfosäuren 676, 680 |
| 87615 | Bad. | 1914 | 12 | 478 | Amino-anthrachinon-acridone 680 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Friedländer Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 287756 | de Turski | 1914 | 12 | 120 | Aminierung des Anthrachinons 415 |
| 287867 | Bayer | 1914 | 12 | 436 | Chinizarin-2-sulfosäure 293, 399, 403 |
| 287907 | Griesh.-El. | 1913 | 12 | 504 | Kondensation von 2-Amino-anthrachinon und Formaldehyd 786 |
| 288464 | Bad. | 1914 | 12 | 413 | $\beta$-Arylamino-anthrachinone ($SO_3H \rightarrow NHR$) 422 |
| 288474 | Bayer | 1914 | 12 | 437 | Sulfierung von 1,4-Dioxy-anthrachinonen durch Addition von Sulfit 293, 399, 405 |
| 288665 | Agfa | 1914 | 12 | 455 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (Cl, Br $\rightarrow$ NHR) 425 |
| 288824 | Bayer | 1914 | 12 | 467 | Acylamino-anthrachinon-carbazole 625 |
| 288825 | Bayer | 1914 | 12 | 414 | Methylierung von Amino-anthrachinonen 417 |
| 288842 | Höchst | 1913 | 12 | 459 | Arylamino-anthrachinon-oxazole (OH $\rightarrow$ NHR) 632 |
| 288877 | Agfa | 1914 | 12 | 455 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (Cl, Br $\rightarrow$ NHR) 425 |
| 288878 | Bayer | 1914 | 12 | 453 | Arylamino-anthrachinon-sulfosäuren (Br $\rightarrow$ $SO_3H$) 294, 437 |
| 288996 | Bad. | 1913 | 12 | 412 | 2-Amino-anthrachinon aus 9,10-Dichlor-anthracen-2-sulfosäure 411, 412 |
| 289112 | Bayer | 1914 | 12 | 438 | Sulfierung von *p*-Diamino-anthrachinonen durch Addition von Sulfit 293, 399 |
| 289133 | Höchst | 1914 | 12 | 403 | 9,10-Dichlor-anthracen-hexachlorid und -octachlorid 84 |
| 289279 | Höchst | 1914 | 12 | 481 | Chlorierung des Indanthrens 720 |
| 290079 | Bad. | 1914 | 12 | 481 | Violanthron 776 |
| 290084 | Griesh.-El. | 1914 | 12 | 439 | Anthrachinonyl-mercaptane durch Schwefeln von $\alpha$-Oxy- und $\alpha$-Amino-anthrachinonen 294, 520 |
| 290814 | Griesh.-El. | 1914 | 12 | 418 | 3-Nitro-2-amino-anthrachinon 484 |
| 290879 | Agfa | 1914 | 12 | 409 | Chlor-anthrachinone (OH $\rightarrow$ Cl) 277 |
| 290983 | Höchst | 1913 | 12 | 469 | Anthrachinon-ketomorpholine 702 |
| 290984 | Bayer | 1914 | 12 | 505 | Basische Farbstoffe aus *Py*-Halogen-pyridono-anthronen und Acylamino-anthrachinonen 433, 645 |
| 291983 | Griesh.-El. | 1914 | 13 | 406 | Anthrachinonyl-triazine 488 |
| 291984 | Griesh.-El. | 1914 | 12 | 403 | Anthrachinonyl-thioharnstoffe 433 |
| 292066 | Ullmann | 1914 | 12 | 429 | 4-Alkyl-1-oxy-anthrachinone (Phthalsäuresynthese) 234, 245 |
| 292127 | Griesh.-El. | 1915 | 12 | 426 | Chlorierung von Indanthren 720 |
| 292247 | Griesh.-El. | 1913 | 12 | 432 | Alizarin aus *ms*-Nitro-anthracenen 321 |
| 292356 | Höchst | 1914 | 12 | 381 | 2,9,10-Trichlor-anthracen 84 |
| 292395 | Höchst | 1914 | 12 | 400 | Heteronucleäre Nitrierung von $\alpha$-Acyl-alkyl-amino-anthrachinonen 481 |
| 292457 | Höchst | 1914 | 13 | 394 | Anthrachinonyl-mercaptane ($SO_3Cl$, $SO_2H \rightarrow$ SH) 521 |
| 292590 | Höchst | 1914 | 12 | 381 | 9,10-Dichlor-anthracen-2-sulfosäure 110 |
| 292681 | Höchst | 1914 | 13 | 384 | Anthrachinon aus Anthracen (mit Luftsauerstoff) 213 |
| 293100 | Agfa | 1914 | 12 | 445 | Amino-anthrachinon-sulfosäuren und -carbonsäuren 413, 463 |
| 293156 | Agfa | 1913 | 12 | 410 | Kernchlorierung von 2-Methyl-anthrachinon 275 |
| 293576 | Höchst | 1913 | 13 | 405 | Kondensationsprodukt aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon und Alkalialkoholat |
| 293660 | Höchst | 1914 | 13 | 441 | Di-anthrachinonylen-dioxyde 347, 697 |
| 293694 | Höchst | 1913 | 12 | 425 | Bromierung von $\alpha$-Oxy-anthrachinonen 385 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Friedländer Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 293970 | Wed. | 1913 | 13 | 439 | Küpenfarbstoffe aus Anthrachinonderivaten und Alkalisulfid 529 |
| 293971 | Höchst | 1914 | 13 | 423 | Chlorierung von Indanthren 720 |
| 293981 | Griesh.-El. | 1914 | 12 | 921 | Anthrachinon-2-aldehyd (Kernsynthese) 487 |
| 294447 | Durand, Huguenin u. Co. | 1913 | 13 | 416 | Kondensation von Coerulein mit Anilin 656 |
| 295624 | Bad. | 1912 | 13 | 398 | $\beta$-Amino-anthrachinone (Cl → $NH_2$) 412 |
| 296019 | Höchst | 1915 | 13 | 382 | 9,10-Dichlor-9-nitro-9,10-dihydro-anthranole 273 |
| 296091 | Bayer | 1915 | 13 | 391 | 1,8-Dioxy-anthron (-anthranol) 189, 191, 193, 220 |
| 296192 | Griesh.-El. | 1915 | 13 | 426 | Chlorierung von Indanthren 720 |
| 296207 | Wed. | 1912 | 13 | 434 | Küpenfarbstoffe aus Anthrachinon-sulfosäuren und Thiosulfat 529 |
| 296841 | Höchst | 1914 | 13 | 424 | Chlorierung von Indanthren 720 |
| 297079 | Wed. | 1912 | 13 | 435 | Küpenfarbstoffe aus Halogen-oxy-anthrachinonen und Thiosulfat 529 |
| 297080 | Wed. | 1913 | 13 | 436 | Küpenfarbstoffe aus Anthrachinon oder Anthron und Thiosulfat 529 |
| 297261 | Wed. | 1915 | 13 | 393 | Benzoylierung von Oxy-anthrachinonen mit Benzoesäure 342 |
| 297567 | Wed. | 1913 | 13 | 437 | Küpenfarbstoffe aus 2-Oxy-anthrachinon und Thiosulfat 529 |
| 298182 | Wed. | 1913 | 13 | 437 | Küpenfarbstoffe aus Alizarin-sulfosäuren und Thiosulfat 529 |
| 298183 | Wed. | 1913 | 13 | 438 | Küpenfarbstoffe aus Anthraflavin- und Isoanthraflavin-sulfosäuren und Thiosulfat 529 |
| 298345 | Bayer | 1916 | 13 | 390 | Oxy-anthrachinone (Phthalsäuresynthese) 128, 233, 306, 591, 608 |
| 298706 | Höchst | 1913 | 13 | 412 | Anthrachinon-imidazole 638 |
| 299514 | Wed. | 1913 | 13 | 439 | Küpenfarbstoffe aus Flavo- und Anthrapurpurin-sulfosäuren und Thiosulfat 529 |
| 301452 | Bayer | 1916 | 13 | 392 | 1-Oxy-anthron (-anthranol) 189, 191, 220 |
| 301554 | Griesh.-El. | 1914 | 13 | 407 | Alkylierung von Pyrazolanthrongelb 619, 769 |
| 302259 | Griesh.-El. | 1914 | 13 | 410 | Alkylierung von Pyrazolanthrongelb 619, 769 |
| 302260 | Griesh.-El. | 1914 | 13 | 410 | Küpenfarbstoff aus Benzyl-pyrazolanthrongelb 619, 769 |
| 305886 | Bayer | 1917 | 13 | 393 | 1-Oxy- und 1,8-Dioxy-anthron (-anthranol) 189 |
| 306341 | Haßler | 1913 | 13 | 713 | Anthracen-disulfosäuren als Gerbstoffe 112 |
| 307399 | Scholl | 1916 | 13 | 418 | Pyranthridon 752 |
| 308666 | Höchst | 1916 | 13 | 404 | $\beta,\beta'$-Anthrimide 464 |
| 311906 | Höchst | 1913 | 13 | 413 | Anthrachinon-thiazole 633, 641 |
| 329246 | Bad. | 1914 | 13 | 419 | Anthrachinon-hydroazine 710 |
| 329247 | Bad. | 1914 | 13 | 421 | Anthrachinon-hydroazine 710 |
| 330550 | K. H. Meyer | 1919 | 13 | 386 | Methylen-anthrone 152 |
| 330572 | Bad. | 1914 | 13 | 414 | Arylamino-coeramidonine 660 |
| 331283 | Höchst | 1916 | 13 | 425 | Chlorierung von Indanthren 720 |
| 332013 | Bad. | 1914 | 13 | 422 | Anthrachinon-hydroazine 710 |
| 332381 | Ciba | 1917 | 13 | 427 | Chlorierung von Indanthren 720 |
| 332648 | Bad. | 1914 | 13 | 420 | Sulfierung von Anthrachinon-hydroazinen 710 |
| 332853 | Ullmann | 1916 | 13 | 389 | 1-Chlor-4-nitro-anthrachinone (OH → Cl) ($NO_2$ → Cl) 289 |
| 333158 | Tetralinges. | 1919 | 13 | 379 | Okthracen aus Tetralin mit $AlCl_3$ 53 |
| 335160 | Bayer | 1918 | 13 | 401 | Isoxazolo-anthrone (Semiazo-anthrachinone) 620, 622 |
| 337734 | Bayer | 1918 | 13 | 400 | Nitrierung von $\beta$-Anthrachinonyl-aziden 461, 515 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 340592 | Kinzlberger | 1918 | 13 | 383 | Reinigung des Anthrachinons von Dianthron 214 |
| 343064 | Cassella | 1915 | 13 | 396 | β-Azomethine aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon 486 |
| 343065 | Griesh.-El. | 1919 | 13 | 411 | Küpenfarbstoffe aus Isothiazolo-anthronen der Alkalischmelze 623, 769 |
| 343252 | Cassella | 1915 | 13 | 404 | 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd 488 |
| 346188 | Cassella | 1915 | 13 | 395 | 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd 486 |
| 346673 | Tetralinges. | 1918 | 13 | 387 | Tetrahydrobenzo-anthrachinone (Phthalsäuresynthese) 587 |
| 347610 | Wohl | 1916 | 14 | 836 | Anthrachinon aus Anthracen (mit Luftsauerstoff) 212 |
| 347683 | Geigy | 1918 | 13 | 398 | 2-Amino-anthrachinon ($SO_3H \rightarrow NH_2$) 240, 412 |
| 349089 | Wohl | 1916 | 14 | 838 | Anthrachinon aus Anthracen (mit Luftsauerstoff) 212 |
| 350494 | Ch. Fabr. Worms | 1919 | 14 | 839 | Anthrachinon aus Anthracen (mit $N_2O_3$) 211 |
| 352721 | Schroeter u. Tetralinges. | 1920 | 14 | 830 | Okthracen aus Anthracen 50 |
| 355491 | Agfa | 1919 | 14 | 774 | Anthrachinonyl-safranine 421 |
| 357236 | Agfa | 1920 | 14 | 775 | Anthrachinonyl-safranine 421 |
| 356922 | Kopetschni | 1914 | 14 | 890 | Indanthren 716 |
| 357042 | Cassella | 1919 | 14 | 860 | Küpenfarbstoff aus Anthrachinon-1,2-isoxazol und Hydrazin 633 |
| 357767 | Kopetschni | 1914 | 14 | 891 | Indanthren 717 |
| 359138 | Cassella | 1916 | 14 | 862 | β-Azomethine aus β-Methyl-anthrachinonen 486 |
| 359139 | Griesh.-El. | 1921 | 14 | 886 | Alkylierung von Pyrazolanthrongelb 619, 769 |
| 360419 | Kopetschni | 1914 | 14 | 852 | 1,1′-Dianthrachinonyl 538, 542 |
| 360422 | Höchst | 1918 | 14 | 860 | Anthrachinon-isoxazole 632, 641 |
| 360530 | Bad. | 1919 | 14 | 854 | Direkte Einführung von Arylaminresten in Amino-anthrachinone 428 |
| 360608 | Petri u. Stark | 1919 | 14 | 834 | Anthranyl-mercaptan aus Anthracen-dithiochlorid 46, 128, 132 |
| 361043 | Höchst | 1920 | 14 | 858 | Anthrachinon-aldehyde 486 |
| 362984 | Kopetschni | 1915 | 14 | 853 | 1,1′-Dianthrachinonyle 538 |
| 363930 | Kopetschni | 1914 | 14 | 850 | Nitro-anthrachinone ($NH_2 \rightarrow NO_2$) 283, 285, 289, 505, 517, 539, 542, 747 |
| 364181 | Höchst | 1920 | 14 | 861 | Anthrachinon-isoxazole 632 |
| 366272 | Cassella | 1919 | 14 | 863 | Anthrachinon-thiazole und -oxazole 488 |
| 369366 | Weil u. Ch. F. Billwärder | 1920 | 14 | 827 | Reinigung von Anthracen (mit Gasöl) 40 |
| 374835 | Kinzlberger | 1917 | 14 | 828 | Reinigung von Anthracen (mit Ätzkali unterhalb 200°) 40 |
| 374836 | Ciba | 1921 | 14 | 881 | Anthrachinon-azine 421, 708 |
| 376471 | Kopetschni | 1920 | 14 | 848 | Chlorierung von 2-Acylamino-anthrachinonen 470, 473 |
| 376815 | Cassella | 1915 | 14 | 865 | Anthrachinonyl-thiazole (?) 488 |
| 377473 | Michael | 1921 | 14 | 829 | Reinigung von Anthracen (mit sekundären und tertiären aromatischen Aminen) 40 |
| 379318 | Höchst | 1921 | 14 | 1457 | Chlorierung von Ketodihydrothiazinen 706 |
| 379615 | Cassella | 1921 | 14 | 887 | Anthrachinonyl-thiazole (?) 488 |
| 381180 | Bad. | 1921 | 14 | 836 | 9,10-Dihydro-anthracen-9,10-dipyridinium-dichlorid 43, 118 |
| 382178 | Pope u. Sc. Dyes Ltd. | 1920 | 14 | 871 | Indanthren 711 |
| 382923 | Cassella | 1921 | 14 | 888 | Anthrachinonyl-thiazole (?) 488 |
| 384674 | Bad. | 1922 | 14 | 885 | Anthrachinon-thiazole 633, 635 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 386040 | Hansgirg | 1918 | 14 | 479 | Perylen 578 |
| 386055 | Cassella | 1921 | 14 | 867 | Anthrachinonyl-thiazole (?) 488 |
| 386056 | Cassella | 1921 | 14 | 864 | Anthrachinon-thiazole 488 |
| 386057 | Kalle | 1919 | 14 | 484 | Perylen-tetracarbonsäureimide 580 |
| 386597 | Michael & Co. | 1921 | 14 | 544 | Reinigung von Anthracen 40 |
| 388382 | Wohl | 1917 | 14 | 839 | Anthrachinon aus Anthracen (mit Sauerstoff) 213 |
| 388814 | Ciba | 1922 | 14 | 885 | Anthrachinon-azine 708 |
| 388815 | Ciba | 1922 | 14 | 883 | Anthrachinon-azine 708 |
| 389878 | Tetralinges. | 1922 | 14 | 830 | Reinigung von Anthracen (mit Cyclohexanol, Cyclohexanon usw.) 40 |
| 390201 | Ciba | 1922 | 14 | 878 | Acylierung von Amino-anthrachinonen mit Cyanurchlorid 431 |
| 390619 | Pereira | 1921 | 14 | 480 | Synthese des Dioxy-perylens 578 |
| 391073 | Ciba | 1921 | 14 | 847 | 1-Amino-anthrachinon ($SO_3H \rightarrow NH_2$) 411, 412 |
| 391825 | Pereira | 1921 | 14 | 481 | Synthese des Dioxy-perylens 578, 583 |
| 393268 | Bad. | 1921 | 14 | 894 | Küpenfarbstoffe aus Violanthron und Hydroxylamin 780 |
| 394437 | Pereira | 1922 | 14 | 482 | Synthese des Dioxy-perylens 578 |
| 394794 | Kalle | 1921 | 14 | 482 | Perylen-tetracarbonsäure 549, 583 |
| 395691 | Bad. | 1922 | 14 | 896 | Küpenfarbstoffe der Violanthronreihe 781 |
| 396111 | Bad. | 1922 | 14 | 875 | Halogenierung von Indanthren 720 |
| 396401 | Cassella | 1922 | 14 | 889 | Alkylierung der Verküpungsprodukte von Schwefelfarbstoffen 785 |
| 396509 | Bad. | 1922 | 14 | 868 | Einwirkung von Nitrosylchlorid auf 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (Anthrachinon-1,2-isoxazol) 632 |
| 397212 | Bad. | 1921 | 14 | 184 | Anthrachinon aus Anthracen (mit Sauerstoff) 212 |
| 397316 | Eder | 1922 | 14 | 1446 | Synthese des Emodins 375 |
| 397822 | Bad. | 1922 | 14 | 875 | Halogenierung von Indanthren 720, 732 |
| 398309 | Brit. Dyest. Corp. u. Perkin | 1920 | 14 | 843 | Anthron 148, 222 |
| 398485 | Bad. | 1922 | 14 | 897 | Alkylierung von Oxy-violanthronen 781 |
| 399485 | Ciba | 1923 | 14 | 880 | Acylierung von Amino-anthrachinonen mit Cyanurchlorid 431 |
| 399741 | Fierz-David | 1923 | 14 | 859 | Reinigung von 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon 284, 286, 294 |
| 401727 | Kopetschni | 1921 | 14 | 849 | 1-Oxy-2-amino-anthrachinone ($Cl \rightarrow OH$) 309, 462 |
| 402640 | Bad. | 1922 | 14 | 894 | Chlorierung von Violanthron 779 |
| 402641 | Bad. | 1923 | 14 | 895 | Fraktionierung von Nitro-violanthron 784 |
| 403394 | Bad. | 1923 | 14 | 896 | Küpenfarbstoffe der Violanthronreihe 781 |
| 403395 | Bad. | 1922 | 14 | 870 | Amino-anthrachinonyl-carbonsäure-N-anthrachinonyl-amide 430, 500 |
| 405643 | Brit. Dyest. Corp. | 1923 | 14 | 857 | Salicylsulfamino-anthrachinone 434 |
| 406041 | Kalle | 1921 | 14 | 485 | Perylentetracarbonsäureimide 580 |
| 406245 | Ch. Fabr. Worms | 1918 | 14 | 841 | Anthrachinon aus Anthracen (mit Sauerstoff) 211 |
| 406777 | Ch. Fabr. Worms | 1919 | 14 | 842 | Anthrachinon aus Anthracen (mit Sauerstoff) 211 |
| 406778 | Ch. Fabr. Worms | 1920 | 14 | 842 | Anthrachinon aus Anthracen (mit Nitrit) 211 |
| 406831 | Bad. | 1922 | 14 | 869 | Küpenfarbstoff aus Isoxazol-Nebenprodukt und Hydrazin 632 |
| 407838 | Bad. | 1922 | 14 | 892 | 2,2′-Dibenzanthronyle 774, 779 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 408117 | Tetralinges. u. Schroeter | 1921 | 14 | 844 | Anthrachinon-*o*-dicarbonsäuren 493, 612 |
| 408184 | Bad. | 1920 | 14 | 185 | Anthrachinon aus Anthracen (mit Sauerstoff) 212 |
| 408513 | Kalle | 1922 | 14 | 483 | Perylen-tetracarbonsäure 579 |
| 409689 | Bad. | 1922 | — | — | Kondensation von Dibenzanthronylen zu Violanthronen 774 |
| 410011 | Höchst | 1923 | — | — | Alkylthioäther von Violanthronen; Schwefeln von *Bz*-1-Amino-benzanthronen 569, 576, 781, 783 |
| 411013 | Bad. | 1922 | — | — | Oxy-violanthrone aus Dibenzanthronylen 738 |
| 411531 | Kopetschni | 1923 | — | — | Umlagerung von α-Nitroso-anthrachinonen in Chinonimine 505, 534 |
| 411693 | Bad. | 1923 | — | — | Schwefeln des Violanthrons 780 |
| 412053 | Höchst | 1923 | — | — | 3,4,8,9-Dibenzo-pyrenchinon-(5,10) aus Benzanthron 774, 781 |
| 412120 | Bad. | 1922 | — | — | Dioxy-perylenchinon 582 |
| 413564 | Cassella | 1923 | — | — | Chlorierung des Indanthrens 720 |
| 413738 | Höchst | 1923 | — | — | Alkoxy- und Aryloxy-violanthrone 567, 575, 781, 783 |
| 413942 | Kalle | 1923 | — | — | Farbstoffe aus Perylen-tetracarbonsäureanhydrid 773 |
| 414025 | Kalle | 1922 | — | — | Farbstoffe aus Perylen-tetracarbonsäurediimid 773 |
| 414026 | Kalle | 1922 | — | — | Farbstoffe aus Perylen-tetracarbonsäurediimid 773 |
| 414203 | Höchst | 1923 | — | — | Oxy-violanthrone 575, 781, 783 |
| 414865 | Bayer | 1922 | — | — | Sulfierung von Amino-dianthrimiden 437, 465 |
| 414924 | Höchst | 1923 | — | — | Oxy-violanthrone 783 |
| 416028 | Bad. | 1924 | — | — | Violanthron und Isoviolanthron durch Kalischmelze von Benzanthron 774 |
| 416208 | Sc. Dyes Ltd. Murell Hill Works | 1921 | — | — | Hydroxylierung von Violanthronen 781 |
| 417068 | Sc. Dyes Ltd. Murell Hill Works | 1921 | — | — | Alkylierung von Oxy-violanthronen und anderen Perylen-Küpenfarbstoffen 781 |
| 418058 | Haco-Ges. A.G. | 1923 | — | — | Wismutsalze von Oxy-anthrachinon-sulfosäuren 401 |
| 418639 | Sc. Dyes Ltd. Murell Hill Works | 1921 | — | — | Hydroxylierung von Isoviolanthronen 781 |
| 419727 | Ciba | 1924 | — | — | Kondensation von Amino-anthrachinonen mit Cyanurchlorid 431 |
| 420146 | Höchst | 1923 | — | — | Küpenfarbstoffe aus Oxydationsprodukten von Perylenküpenfarbstoffen durch Erhitzen mit Kondensationsmitteln und Alkylierung 781 |
| 420147 | Höchst | 1923 | — | — | Küpenfarbstoffe durch Hydroxylierung der Körper von D.R.P. 420416 781 |
| 420191 | Griesh.-El. | 1924 | — | — | Halogenierung von alkyliertem Pyrazolanthrongelb 619, 621, 769 |
| 420412 | Höchst | 1923 | — | — | 3,4,8,9-Dibenzo-pyrenchinon-(5,10) aus Benzoyl-benzanthron 738 |
| 421206 | Bad. | 1921 | — | — | Chlorechtes Indanthren 719, 730 |
| 421235 | Bayer | 1924 | — | — | 1,2,3,4-Tetraoxy-anthrachinon aus Alizarin 327 |
| 421236 | Bad. | 1922 | — | — | Anthrachinon-thiazole 635 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Friedländer Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 423283 | Höchst | 1923 | — | — | Küpenfarbstoffe aus Benzanthronen und aromatischen Säurechloriden 738 |
| 423311 | Ciba | 1923 | — | — | Küpenfarbstoff aus 2-Amino-anthrachinon-3-carbonsäure durch Kalischmelze 718 |
| 423720 | Höchst | 1924 | — | — | Dibenzo-pyrenchinone aus Benzanthron 738 |
| 423878 | Bad. | 1924 | — | — | Schwefeln des Violanthrons 780 |
| 424030 | Bad. | 1923 | — | — | Anthrachinon-thiazole 633, 635 |
| 424881 | Kalle | 1923 | — | — | Arylamino- und Phenoxy-violanthrone und isoviolanthrone (Cl, Br, $NO_2$ → NHR, OR) 780, 781 |
| 424882 | Ciba | 1922 | — | — | Kondensation von Amino-benzoyl-benzoesäuren mit Cyanurchlorid 431 |
| 426347 | Cassella | 1923 | — | — | Amino-benzanthrone 566, 576 |
| 426710 | I.G. | 1923 | — | — | 3,4,8,9-Dibenzo-pyrenchinon-(5,10) aus 1,5-Dibenzoyl-naphthalin 737 |
| 426711 | I.G. | 1924 | — | — | Halogenierte 3,4,8,9-Dibenzo-pyrenchinone-(5,10) 739 |
| 427969 | I.G. | 1924 | — | — | Anthrachinon-oxazine 700 |
| 428185 | I.G. | 1924 | — | — | Acylierung von Amino-violanthron und Amino-isoviolanthron 780 |
| 430542 | Ciba | 1923 | — | — | Küpenfarbstoff aus 2-Amino-anthrahinon-3-carbonsäure durch Oxydation 718 |
| 430556 | I.G. | 1924 | — | — | Halogenierung von 3,4,8,9-Dibenzo-pyrenchinon-(5,10) 739 |
| 430557 | I.G. | 1924 | — | — | Küpenfarbstoffe aus 9,10-Dibenzoyl-anthracen 738 |
| 430558 | I.G. | 1924 | — | — | Phthaloyl-benzanthrone 565, 738 |
| 430559 | I.G. | 1924 | — | — | Reinigung von Anthrachinon-carbazolen 626 |
| 430704 | I.G. | 1924 | — | — | Schwefeln des Violanthrons 780 |
| 430831 | Brit. Dyest. Corp. usw. | 1924 | — | — | Alkylierung von Amino-anthrachinonen mit Glycidsäuren 417 |
| 430901 | I.G. | 1924 | — | — | Kondensation halogenierter Anthrachinon-keto-dihydro-thiazine mit Arylen-o-diaminen 707 |
| 431674 | Ciba | 1926 | — | — | Phthaloyl-indogenide 627 |
| 431774 | I.G. | 1922 | — | — | Oxydation (Hydroxylierung?) von Benzanthron 569 |
| 431775 | I.G. | 1924 | — | — | Isoviolanthron bei niedriger Temperatur 776 |
| 432178 | Kalle | 1923 | — | — | Farbstoffe aus Perylen 580 |
| 432579 | I.G. | 1924 | — | — | β-Naphthoyl-α-amino-anthrachinone 430, 440, 445 |
| 435477 | I.G. | 1923 | — | — | Küpenfarbstoffe aus Nitro- bzw. Amino-dibenzanthronylen 780 |
| 435478 | I.G. | 1924 | — | — | 5,8-Di-arylamino-chinizarin-sulfosäuren (Cl → NHR) 412, 423 |
| 436077 | I.G. | 1924 | — | — | Isoviolanthron aus 3,9-Dibenzoyl-perylen 776 |
| 436447 | Chem. Fabr. „Norgine“ | 1924 | — | — | Silbersalze von Anthrachinonglykosiden 346 |
| 436525 | I.G. | 1923 | — | — | Diazo-oxy-anhydrid des Benzanthrons 567, 576 |
| 436526 | I.G. | 1925 | — | — | Leukooxy-anthrachinone ($NH_2$ → OH) 317 |
| 436533 | I.G. | 1925 | — | — | Isoviolanthron mittels Metallaryliden 566, 575, 776 |
| 436539 | I.G. | 1924 | — | — | Coeramidonine (?) aus Dianthrimiden 660 |
| 436534 | I.G. | 1924 | — | — | Alkylierung von Acylamino-violanthronen 780 |
| 436535 | I.G. | 1925 | — | — | Amino- und Acylamino-anthrachinon-thiazole 636 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Friedländer Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 436536 | I.G. | 1925 | — | — | [*m*-Alkoxy-benzoyl]-amino-anthrachinone 430, 445 |
| 436537 | I.G. | 1925 | — | — | Azomethine aus Anthrachinon-aldehyden und Amino-anthrachinonen 418, 487 |
| 436538 | I.G. | 1923 | — | — | Kalischmelze von Nitro-violanthronen 780 |
| 436539 | I.G. | 1924 | — | — | Coeramidonine 660 |
| 436828 | I.G. | 1922 | — | — | Halogenierung von Alkoxy-violanthronen 779 |
| 436829 | I.G. | 1922 | — | — | Küpenfarbstoffe aus Oxydationsprodukten der Violanthrone und Aldehyden 781 |
| 436887 | I.G. | 1924 | — | — | Isoviolanthrone aus Chlor-oxy-benzanthronen 568, 781 |
| 436888 | I.G. | 1924 | — | — | Isoviolanthron 774 |
| 438478 | I.G. | 1922 | — | — | Halogenierung der Produkte von D.R.P. 436829 781 |
| 438934 | Sc. Dyes Ltd. Murell Hill Works | 1924 | — | — | Nitrierung des 1,5-Di-phthalimino-anthrachinons 408, 484 |
| 439614 | I.G. | 1925 | — | — | Amino- und Acylamino-anthrachinon-oxazole 632 |
| 440890 | I.G. | 1924 | — | — | Kondensation von Dibenzanthronyl mit Säurechloriden 738 |
| 440891 | I.G. | 1925 | — | — | Acylierung der Kondensate aus 1,5-Diamino-anthrachinon und Chinonen 421, 430 |
| 441465 | I.G. | 1925 | — | — | Schwefelderivate des Benzanthrons 576 |
| 441586 | I.G. | 1924 | — | — | Küpenfarbstoffe aus 1,2-Benzanthrachinon und Metallchloriden 611 |
| 441709 | I.G. | 1925 | — | — | Benzanthronyl-sulfide 570, 576 |
| 441748 | I.G. | 1924 | — | — | Schwefelderivate des Benzanthrons 569 |
| 442312 | I.G. | 1924 | — | — | Nitrosamine des Anthrachinons 435 |
| 442415 | I.G. | 1925 | — | — | Benzanthronyl-sulfide 570 |
| 442511 | I.G. | 1924 | — | — | Alkoxy-isoviolanthrone 781 |
| 443021 | I.G. | 1925 | — | — | Schwefelderivate des Benzanthrons 570 |
| 443022 | I.G. | 1924 | — | — | Schwefelderivate des Benzanthrons 569, 576 |
| 443126 | I.G. | 1924 | — | — | Nitro-arylamino-anthrachinone aus Nitrosaminen 435 |
| 443584 | I.G. | 1925 | — | — | Küpenfarbstoffe aus *o*-Diamino-anthrachinonen und Metallsalzen und -oxyden 715 |
| 443585 | I.G. | 1925 | — | — | N-Methylierung von Alizarinsaphirol und Analogen mit Formaldehyd 417 |
| 443610 | I.G. | 1923 | — | — | Alkylierung von Oxy-violanthronen 781 |
| 444984 | Ciba | 1925 | — | — | Kondensation von Amino-anthrachinon-acridonen mit Cyanurchlorid 431, 680 |
| 445269 | I.G. | 1925 | — | — | Additionsprodukte von Alizarinsaphirol und Phenolen 449 |
| 445729 | I.G. | 1923 | — | — | *Bz*-2-Oxy-benzanthron 568, 575 |
| 445844 | I.G. | 1925 | — | — | Amino-benzanthron-sulfosäuren aus Nitrobenzanthronen 567 |
| 445845 | I.G. | 1925 | — | — | Amino-*Bz*-1-halogen-benzanthrone; Amino-isoviolanthrone 566, 576, 780 |
| 445846 | I.G. | 1925 | — | — | 5,8-Di-arylamino-chinizarin (OH → NHR) 428 |
| 445889 | I.G. | 1925 | — | — | Isoviolanthrone 774 |
| 446187 | I.G. | 1925 | — | — | Benzo-naphtho-pyrenchinon; Benzo-acenaphtho-pyrenchinon 738 |
| 446548 | I.G. | 1923 | — | — | *Bz*-2-Oxy-benzanthron 569 |
| 446563 | I.G. | 1925 | — | — | Farbstoffe aus den Anlagerungsprodukten von Phenolen an Alizarinsaphirol 449 |
| 446563 | I.G. | 1925 | — | — | Farbstoffe aus Alizarinsaphirol 449 |

| D.R.P. | Patentinhaber | Jahr | Friedländer Bd. | Friedländer Seite | Inhalt, Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 446931 | I.G. | 1924 | — | — | Alkaliechte Küpenfarbstoffe aus Pyrazolanthrongelb und Formaldehyd 769 |
| 446932 | I.G. | 1925 | — | — | Anthrachinon-carbazole aus Anthrimiden 625 |
| 447556 | I.G. | 1925 | — | — | Küpenfarbstoffe aus Isoviolanthron und Chlorsulfonsäure (+ Se) 779 |
| 448262 | I.G. | 1924 | — | — | Isoviolanthrone aus Thioäthern der Benzanthrone 774 |
| 448286 | I.G. | 1924 | — | — | Acylamino-anthrachinone 440 |
| 448908 | Ciba | 1925 | — | — | Oxydation von Amino-violanthronen und Amino-isoviolanthronen 780 |
| 450921 | I.G. | 1925 | — | — | Anthrachinon-acridone 676 |
| 450999 | I.G. | 1925 | — | — | Violanthrone aus *Bz*-1,*Bz*-1′-Dibenzanthronylen 779 |
| 451122 | I.G. | 1922 | — | — | Küpenfarbstoffe aus Oxydationsprodukten des Violanthrons 781 |
| 451959 | I.G. | 1925 | — | — | Halogenierung von Schwefelderivaten des Benzanthrons 566, 570 |
| 452449 | I.G. | 1922 | — | — | Alkylierung 781 |
| 453134 | I.G. | 1925 | — | — | Isoviolanthrone (?) aus *Bz*-1-Alkoxy- und Aryloxy-benzanthronen 575, 774, 781 |
| 453135 | I.G. | 1925 | — | — | Arylamino-isoviolanthrone 780 |
| 453280 | I.G. | 1925 | — | — | Dioxy-dibenzpyrenchinon 575, 739 |
| 454425 | I.G. | 1926 | — | — | Pyrazolanthronrot 619, 770 |
| 456583 | I.G. | 1926 | — | — | *ms*-Anthro-dianthron 742 |
| 457494 | I.G. | 1926 | — | — | *ms*-Anthro-dianthron 742 |

# Autorenregister.


Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation 40, 114, 115, 141, 235, 246, 275, 277, 299, 347, 407, 408, 413, 421, 423, 425, 433, 463, 478, 486, 500, 529, 634, 650, 659, 680, 720.
Akt.-Ges. für Teer- und Erdölindustrie 40.
Allen 41, 49.
Anderson 1, 4, 35, 42, 86, 97, 210, 223, 283, 284, 365.
Anschütz 34, 60, 67, 74, 75, 76, 81, 82, 96, 268.
Anschütz u. Angelbis 60.
Anschütz u. Immendorff 74.
Anschütz u. Romig 60, 75, 96.
Armstrong 11, 12.
Atack 238.
Atack u. Clough 86, 87, 278, 280.
Atack u. Robertson 386.
Atterberg 35.
Auerbach 349, 362, 671.
Auwers, v. 11, 12, 42.

Bach 58, 66, 95, 151, 158, 163, 261.
Badische Anilin- u. Sodafabrik 5, 33, 43, 46, 110, 118, 123, 124, 210, 212, 213, 246, 269, 271, 272, 275, 276, 277, 278, 281, 299, 300, 312, 313, 315, 316, 317, 318, 319, 321, 323, 327, 336, 349, 359, 362, 364, 367, 389, 390, 399, 401, 405, 408, 410, 411, 412, 413, 414, 416, 417, 418, 419, 420, 422, 423, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 433, 434, 436, 437, 441, 452, 454, 455, 464, 465, 466, 468, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 484, 486, 487, 488, 492, 496, 498, 500, 503, 504, 509, 523, 529, 538, 539, 541, 542, 561, 562, 564, 566, 567, 575, 582, 611, 613, 623, 630, 632, 633, 634, 635, 639, 644, 645, 649, 660, 665, 666, 667, 670, 672, 673, 675, 676, 680, 681, 682, 684, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 696, 699, 704, 707, 710, 711, 712, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 730, 731, 732, 745, 747, 749, 750, 754, 755, 764, 765, 766, 767, 770, 772, 773, 774, 776, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785.
Baeyer, v. 4, 5, 155, 156, 158, 161, 163, 164, 186, 188, 232, 349, 358, 389, 391, 655, 658.
Baeyer, v. u. Caro 4, 232, 306, 310, 318, 327, 348, 349, 358, 362.
Baeyer u. Fraude 381.
Bally 3, 5, 560, 561, 566, 665, 783.
Bally u. Scholl 561, 572, 575, 576, 791.
Baly u. Stewart 215.
Baly u. Tuck 42.
Bamberger 12, 52, 136.
Bamberger u. Böck 390, 394, 396.
Bamberger u. Hoffmann 115, 120, 138, 140, 141.
Bamberger u. Lodter 52, 57.
Bamberger, M. u. Praetorius 256.
Baravosk, Asaf 357.
Barnett 12, 98, 148, 149, 156, 160, 201, 430, 709, 714.
Barnett u. Cook 86, 88, 89, 140, 141, 156, 161, 164, 182, 386, 389.
Barnett, Cook u. Grainger 84, 99, 100, 108, 124, 125, 142, 150, 191, 195, 249, 491, 492.
Barnett, Cook u. Matthews 87, 89, 90, 92, 93, 94, 95, 99, 118, 120, 123, 169, 171, 188, 192, 194, 195, 196, 204, 205.
Barnett, Cook u. Nixon 62, 64, 68, 182.
Barnett, Cook u. Wiltshire 11, 59, 67, 170, 172, 192, 195, 217.
Barnett u. Matthews 58, 59, 60, 66, 67, 89, 91, 92, 95, 96, 100, 107, 111, 112, 148, 149, 152, 156, 157, 158, 161, 169, 174, 178, 179, 180, 182, 183, 184, 187, 188, 191, 192, 194, 195, 196, 203, 585, 791.
Barnett, Matthews u. Wiltshire 87, 89, 90, 92, 93, 192, 194.
Barnett u. Mitarbeiter 6.
Barrowcliff u. Tutin 193, 373, 381.
Barth u. Senhofer 229, 304, 360, 361, 366.
Basset 49.
Battegay u. Am 618.
Battegay u. Amuat 513.
Battegay u. Béha 508.
Battegay u. Bernhardt 440.
Battegay u. Brandt 44, 102, 110, 111, 165, 191.
Battegay, Brandt u. Moritz 165.
Battegay u. Claudin 223, 276, 279, 283, 309, 410, 412, 413, 430, 440, 461.
Battegay u. Dassigny 432, 440.
Battegay u. Hueber 148, 191.
Battegay, Lipp u. Wagner 165.

Bechi, v. 35, 41, 215, 218.
Beckmann 559.
Beckmann u. Hanslian 215.
Behla 46, 121, 123, 124.
Behr u. van Dorp 4, 35, 229, 249.
Behrend 42.
Behrens 48, 49, 225.
Beisler u. Bray 408, 430.
Beisler u. Jones 223, 282, 285, 461, 505, 517.
Benda 507, 509, 529.
Benesch 538, 542, 543, 747.
Benrath u. Ruland 212.
Bentley, Friedl, Thomas u. Weizmann 595, 596, 597, 598, 611.
Bentley, Friedl u. Weizmann 244, 595, 598.
Bentley, Gardner u. Weizmann 233, 243, 244, 306, 381, 383.
Bentley, Walsh u. Weizmann 244.
Bentley u. Weizmann 244, 306, 370.
Bergami 349.
Berthelot 1, 35, 42, 349.
Berthelot u. Vieille 42.
Beutler 12.
Bezdzik u. Friedländer 157.
Bhattacharya u. Simonsen 377.
Biltz 340.
Binder, H. u. K. Böhme 357.
Birukoff 70, 71, 80, 82, 230, 232, 304, 335, 348, 368, 501, 503.
Bistrzycki u. Brenken 132.
Bistrzycki u. Krauer 247, 249, 370, 383.
Bistrzycki u. Traub 132.
Bistrzycki u. Yssel de Schepper 188, 191, 193, 247, 248, 363, 381.
Bistrzycki u. Zen-Ruffinen 247.
Böck 333, 358, 368.
Boehringer & Söhne 212.
Börnstein 72, 73, 82, 123, 124, 142, 196, 266, 268.
Börnstein, Schliewiensky u. Szczesny-Heyl 48, 72, 74.
Böttger 164, 224.
Boettger u. Petersen 4, 223, 281, 283, 285, 312, 316, 349, 351, 408.
Bohn 3, 5, 269, 312, 666, 711, 724, 774.
Bohn-Schmidt 3, 315, 322, 323, 324.
Bollert 118, 120, 121.
Bolley u. Tuchschmidt 97.
Bourcart 411.
Bradshaw u. A. G. Perkin 571, 574.
Brasch 362, 393, 394.
Braß 421, 676, 687.
Braß u. Ziegler 317, 461, 462, 508, 514, 515.
Braun, v. u. Bayer 6, 57, 70, 72, 78, 82, 138, 139, 141, 146, 148, 168, 169, 187, 191, 192, 194, 196, 219, 222, 263, 264, 265, 267, 268, 574, 576, 577.
Braun, v., Bayer u. Fieser 264, 265, 593.
Braun, v., Kirschbaum u. Schuhmann 556, 641, 791.
Braun, v. u. Lemke 55.
British Dyestuffs Corp. 222, 434.
British Dyestuffs Corp., Baddiley u. Tatum 417.
British Dyestuffs Corp. u. Perkin 148.
Brubaker u. Adams 237.
Brunck u. Graebe 670.
Brunner 229, 304, 383.
Bucherer 590.
Bucherer u. Maki 664.
Buntrock 338.
Butescu 493, 503.
Byk 134.

Cahn 362, 368, 383.
Caro 2, 3, 224, 361, 363, 364, 393.
Caro, Graebe u. Liebermann 293, 349.
Caspers 40.
Cassella & Co. 421, 452, 455, 466, 477, 486, 488, 566, 576, 624, 625, 628, 629, 633, 635, 675, 679, 720.
Chandra Gosh 217.
Charrier 202.
Chemische Fabriks-Aktienges. in Hamburg 40.
Chemische Fabrik Grünau 211.
Chemische Fabrik Norgine 346.
Chemische Fabrik vorm. Sandoz 297, 655.
Chemische Fabrik Worms 211.
Chilesotti 42.
Ciamician 72.
Ciba 235, 237, 246, 348, 349, 389, 390, 391, 407, 411, 412, 421, 431, 529, 563, 590, 627, 629, 708, 718, 720, 771, 780, 786.
Clark 40.
Clarke 170, 172, 217.
Claus 211, 224, 297, 312, 368, 408, 463, 474, 585.
Claus u. Elbs 35, 70, 249.
Claus u. Hertel 223, 281.
Claus u. Schneider 297.
Clemmensen 50, 220.
Clough 292.
Colin u. Robiquet 2, 4, 349, 362.
Colver u. Noyes 11, 38, 140.
Cook 47, 66, 95, 125, 126, 169, 176, 182, 204.
Cook u. Chambers 35, 38.
Cooke, Heilbron u. Walker 130, 132.
Coppens 224, 278, 291, 292, 293, 301.
Cross u. Perkin 189, 190, 562, 567, 568, 575.
Crossley 232, 297, 317.

Dammann u. Gattermann 661.
Darmstädter 212.
Dawson 185, 214.
Debus 362.
Decker 653, 654, 655, 656, 658, 661, 662, 791.
Decker u. v. Fellenberg 654, 655, 658, 659, 791.
Decker u. Laube 309, 349, 368, 385, 390.
Decker u. Würsch 523, 528.
Deichler u. Weizmann 244, 591, 592, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 613, 791.
Delacre 38.
Dewar u. Jones 35, 48, 69, 71, 77, 81, 82, 268.
Diehl 43, 84, 88, 223, 274, 279, 309, 362, 368, 370, 386, 389.
Diels u. Gädke 52.
Diels u. Karstens 52.
Diels u. Rhodius 222.
Dienel 109, 112, 114, 116, 117, 118, 120, 122, 123, 225, 226, 227, 262, 299, 495.
Diesbach 603.
Diesbach u. Chardonnes 128, 241, 606.

Diesbach u. Schmidt 240, 605, 609, 613.
Diesbach u. Strebel 241, 606.
Dimroth 44, 45, 97, 99, 106, 117, 134, 172, 178, 179, 192, 257, 340, 341, 343, 378, 379, 387, 435, 443.
Dimroth u. Faust 341, 342.
Dimroth u. Fick 233, 241, 306, 328, 332, 365, 370, 378, 379, 383.
Dimroth, Friedemann u. Kämmerer 227, 328, 342, 533, 534.
Dimroth u. Goldschmidt 258, 379.
Dimroth u. Hilcken 228, 387, 534, 536.
Dimroth u. Kämmerer 378, 379.
Dimroth u. Mitarbeiter 5, 6.
Dimroth u. Scheurer 378, 379.
Dimroth u. v. Schmaedel 293.
Dimroth u. Schultze 216, 227, 256.
Dimroth, Schultze u. Heinze 386, 391, 532.
Dimroth u. Weuringh 258.
Ditmar 215.
Dodd H., W. C. Sprent u. United Alkali Comp. 359.
Dorp, van 35, 77.
Downs 212.
Dralle 358, 362.
Dünschmann 290, 296.
Dumas 97.
Dumas u. Laurent 1, 4, 39.
Dziewónski u. Ritt 586, 791.

Eckert 166, 187, 223, 267, 270, 271, 272, 274, 275, 278, 283, 285, 300, 311, 408, 416, 461, 487, 488, 494, 496, 498, 500, 544, 743.
Eckert u. Endler 242, 346.
Eckert u. Halla 676, 684, 685, 687, 688.
Eckert u. Hampel 539, 540, 542, 743.
Eckert u. Hofmann 174, 176, 177, 183.
Eckert u. Pollak 148, 167, 184, 185, 194.
Eckert u. Steiner 223, 254, 273, 274, 275, 278, 279, 280, 289, 396, 463, 464, 465, 466, 715.
Eckert u. Tomaschek 149, 179, 187, 192, 194, 196, 538, 539, 542, 742.
Eder 375.
Eder u. Hauser 335, 345, 376, 377, 501, 503.
Eder u. Manoukian 284, 286, 288, 294.
Eder u. Widmer 6, 243, 375, 383.
Eder, Widmer u. Bütler 284, 286.
Egerer u. H. Meyer 241, 242, 273, 278.
Ehrenreich 624, 641.
Elberfelder Farbwerke vorm. Fr. Bayer & Co. 33, 40, 44, 65, 99, 110, 111, 114, 115, 116, 121, 128, 148, 184, 185, 189, 190, 191, 197, 212, 214, 216, 220, 222, 223, 224, 232, 233, 252, 260, 274, 275, 276, 278, 279, 281, 284, 288, 289, 291, 292, 293, 294, 297, 298, 299, 300, 306, 307, 308, 310, 311, 313, 315, 316, 318, 320, 321, 322, 323, 424, 325, 326, 327, 328, 329, 332, 333, 342, 344, 346, 347, 348, 349, 359, 360, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 370, 372, 384, 835, 386, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 403, 405, 406, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 416, 417, 419, 420, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 444, 445, 447, 449, 451, 452, 454, 455, 456, 457, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 479, 481, 484, 485, 492, 495, 496, 498, 501, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 513, 515, 520, 521, 522, 523, 525, 526, 528, 529, 533, 534, 536, 539, 543, 566, 591, 608, 618, 620, 621, 622, 623, 625, 631, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 650, 651, 654, 655, 658, 659, 660, 662, 663, 666, 667, 668, 672, 776, 689, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 706, 708, 709, 710, 715, 716, 717, 718, 720, 721, 728, 729, 730, 731, 732, 745, 754, 755, 766.
Elbs 35, 70, 72, 73, 78, 80, 82, 123, 124, 133, 135, 146, 187, 194, 219, 234, 238, 239, 249, 266, 267, 268, 492, 493, 497, 585, 586, 606, 613, 791.
Elbs u. Eurich 77, 78, 82, 123, 492.
Elbs u. Günther 70, 219, 266, 268, 492.
Elbs u. Kaiser 239.
Elbs u. Larsen 35, 73, 249.
Elbs u. Olberg 35, 80, 249.
Elbs u. Witt 75.
Elbs u. Wittich 74.
Elsner 357.
Ertl 708.

Fairbourne 78, 124, 238, 241, 266, 268, 497, 604, 608.
Fairbourne u. Gauntlett 244, 306.
Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Co. 656.
Fierz-David 242, 278, 284, 286, 290, 291, 294, 297, 298, 300, 301, 315, 627.
Findlay 41.
Fischer, O. 73, 74, 82, 95, 136, 163, 268, 275, 375, 381, 494, 497.
Fischer, O., Falco u. Groß 377, 501.
Fischer, O. u. Groß 345, 346, 501, 503.
Fischer, O. u. Rebsamen 254, 310.
Fischer, O. u. Reinkober 95, 136, 141.
Fischer, O. u. Sapper 5, 70, 71, 82, 95, 124, 267, 268, 309, 492, 497.
Fischer, O. u. Ziegler 72, 89, 95, 133, 135, 136, 141, 194, 286, 345, 346, 492.
Fittig 35, 37.
Flumiani 77, 82, 229, 268, 383.
Frankhaenel 40.
Frankland u. Farmer 210.
Fraude 232, 381.

Freund u. Achenbach 259, 619, 622.
Freund u. Fleischer 556, 559.
Frey 232, 244, 306, 309, 347, 370, 384, 390, 423, 463, 466, 689, 691.
Friedel u. Crafts 34, 36, 47, 51, 63, 66, 71, 74, 75, 80, 81, 82, 91, 125, 156, 188, 231, 233, 237, 238, 266, 268, 488, 525.
Friedel, Crafts u. Vincent 34, 61.
Friedländer 116, 153, 199, 293.
Friedländer u. Schick 185.
Friedländer u. Simon 46, 128, 129, 132.
Fries 516, 517, 518, 519, 523, 526, 528.
Fries u. Auffenberg 255, 388, 390, 472, 533.
Fries u. Hartmann 255, 389, 390, 473, 533.
Fries u. Schürmann 385, 391, 516, 517, 518, 519, 520, 523, 525, 526, 528, 614, 621.
Fritzsche 1, 4, 35, 41, 42, 97, 133, 211, 223, 283, 284, 286.
Frobenius u. Hepp 297, 327, 363, 368.

Gabriel u. Colman 239, 340, 585.
Gabriel u. Leupold 591, 592, 596, 597, 598, 599, 611, 613.
Gabriel u. Michael 591.
Gardner u. Adams 233, 383.
Gattermann 5, 326, 327, 329, 336, 344, 366, 367, 370, 394, 507, 509, 510, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 528 614, 621, 622.
Gattermann u. Ebert 510, 514, 620.
Gattermann u. Rolfes 507, 510, 513, 514, 515, 517, 535.
Gebhard 460.
Geigy 412, 596, 597, 598.
Georgievics, v. 329, 337, 338, 339, 372.
Georgievics-Grandmougin 339.
Gesellschaft f. Chem. Industrie, Basel 33.
Gibbs 213.
Gilson 383.
Gimbel 97, 175, 182.
Glaser u. Kahler 346.
Godchot 50, 53, 55, 57, 58, 137, 138, 139, 141, 142, 264, 265.
Goldmann 60, 68, 117, 119, 120, 141, 149, 154, 157, 158, 160, 261, 262.
Goldschmidt 216, 258.
Gomberg 792.
Graebe 6, 9, 40, 41, 42, 197, 237, 239, 326, 327, 333, 345, 346, 362, 366, 403, 405, 572, 585, 586, 587, 612, 613, 664, 665, 666, 668, 670, 671, 672, 707, 791.
Graebe u. Aders 345.
Graebe u. Bernhardt 193, 332, 358, 370.
Graebe u. Blumenfeld 123, 124, 125, 246, 281, 285, 415, 461, 491, 496.
Graebe u. Juillard 191, 195, 249.
Graebe u. Leonhardt 246, 491, 497.
Graebe u. Liebermann 1, 2, 3, 4, 35, 46, 52, 53, 57, 83, 85, 86, 87, 88, 90, 109, 111, 121, 124, 133, 135, 164, 210, 211, 215, 216, 218, 219, 220, 223, 224, 252, 273, 274, 279, 283, 290, 291, 300, 307, 308, 309, 312, 349, 350, 362, 403, 405.
Graebe, Liebermann u. Caro 4.
Graebe u. Peter 588.
Graebe u. Philips 666, 667, 668, 670.
Graebe u. Rostowzew 273, 278.
Graebe u. Thode 193, 345, 364, 370
Graebe u. Ullmann 237.
Grandmougin 165, 184, 185, 220, 274, 276, 277, 279, 308
Graves u. Adams 233, 383.
Green 190, 344, 368, 531.
Gresly 35, 73, 78, 79, 80, 82, 238, 246, 248, 266, 268.
Griesheim-Elektron 148, 210, 220, 235, 293, 294, 321, 433, 434, 435, 437, 441, 484, 485, 487, 488, 507, 510, 520, 619, 621, 623, 706, 708, 720, 745, 768, 769.
Grignard 59, 154, 162, 170, 181.
Grimaldi 216.
Grimm 4, 232, 358, 368.
Guyot 158, 186, 194.
Guyot u. Catel 63.
Guyot u. Staehling 67, 68, 163, 170, 171, 172, 218.

Haco-Gesellschaft 401.
Hahn, Wolf u. Jäger 366.
Halla 238.
Haller u. Comtesse 217.
Haller u. Guyot 5, 59, 62, 67, 68, 150, 155, 156, 158, 159, 162, 163, 164, 168, 169, 170, 172, 191, 217, 237, 246.
Haller u. Padova 151, 162, 164, 199, 218, 261.
Hallgarten 68, 154, 155, 158, 160, 164.
Hammerschlag 43, 83, 86, 87, 89, 90, 254, 273, 278, 279, 495, 497, 501.
Hansgirg 578.
Hansgirg u. Zinke 578.
Hantzsch 107, 792.
Hantzsch u. Blagden 282.
Hantzsch u. Jochem 507.
Hantzsch u. Korczynski 107.
Hantzsch u. Pfeiffer 6.
Hantzsch u. Weber 6.
Hardmann u. Partington 41, 215.
Harrop, Norris u. Weizmann 242, 244, 273, 384, 423, 523, 597.
Hartenstein 607.
Hartley 42
Haslinger 113, 116, 227, 262, 333.
Haßler 112.
Haushofer 349.
Heffter 111, 112, 128, 132.
Heilbron u. Heaton 130, 132.
Heller 78, 127, 234, 238, 239, 240, 242, 266, 268, 273, 389, 391, 497, 585, 588, 596, 611, 612.
Heller u. Lindner 394
Heller u. Müller-Bardorff 235, 242, 493.
Heller und Schülke 127, 234, 238, 239, 242, 246, 266, 273, 492, 503, 585.

Heller u. Schultze 213.
Hemilian 67, 194.
Henzold 38.
Hepp, Uhlenhuth u. Römer, 271, 272, 281.
Hesse 193, 375, 503.
Heusler und Herde 49.
Hildebrand, Ellefson u. Beebe 41, 215.
Hilpert u. Wolf 215, 225.
Hinsberg 7, 11, 517.
Hlasiwetz u. Grabowski 379.
Höchster Farbwerke 5, 33, 43, 48, 83, 84, 85, 87, 90, 91, 110, 116, 153, 154, 184, 185, 189, 190, 197, 211, 212, 213, 214, 223, 232, 240, 242, 244, 245, 261, 262, 271, 272, 273, 276, 278, 281, 283, 284, 285, 289, 298, 301, 306, 308, 311, 316, 317, 318, 321, 327, 328, 332, 333, 336, 337, 345, 346, 347, 348, 349, 358, 360, 361, 362, 363, 364, 367, 384, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 400, 401, 403, 405, 406, 408, 409, 411, 412, 414, 417, 418, 419, 420, 422, 423, 425, 426, 427, 428, 429, 431, 432, 433, 434, 436, 437, 439, 440, 441, 443, 444, 445, 447, 449, 451, 452, 455, 457, 460, 462, 463, 464, 465, 466, 470, 473, 474, 477, 478, 479, 481, 484, 485, 486, 491, 495, 496, 506, 507, 508, 509, 510, 513, 516, 517, 520, 521, 522, 523, 525, 526, 528, 529, 533, 543, 567, 569, 575, 609, 610, 615, 616, 624, 625, 629, 630, 631, 632, 633, 638, 639, 641, 644, 645, 651, 652, 655, 658, 659, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 671, 672, 676, 680, 687, 688, 689, 691, 692, 697, 700, 702, 703, 706, 707, 709, 710, 715, 720, 738, 781, 783.
Hövermann 244, 306, 309, 384, 390.
Hoffmann u. Reid 525, 526.
Hofmann, A. 125, 211, 212, 237, 414, 747.
Hofmann, Alice 242, 273.
Hofmann, K. A., Metzler u. Lecher 215.
Hofmann, K. A., Quoos u. Schneider 212.
Hofmann, K. A. u. Schumpelt 212.
Hofmann u. Ritter 211.
Hohenemser 366.
Holdermann 281.
Holdermann u. Scholl 755.
Hummel 30.

Jackson u. White 35.
Jacob 487.
Jacobsen u. Julius 230, 642, 663.
Jacobsen u. Wierss 304.
Jacobsohn, F. 49.
Jacobson u. Adams 6, 193, 237, 247, 248, 370, 375, 376, 377, 383.
Jaffé 372.
Japp u. Schultz 72.
Jaroschy 242.
Jefremow 42.
Jellinek 361, 363.
I.G. Farben 118, 317, 412, 417, 418, 421, 423, 428, 430, 435, 440, 445, 449, 487, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 575, 576, 611, 619, 625, 626, 632, 636, 660, 676, 681, 700, 707, 715, 737, 738, 739, 742, 769, 770, 774, 776, 779, 780, 781, 783.
Iljinski 3, 5, 213, 214, 224, 291, 293, 294, 297, 298, 307, 308, 336, 344, 351, 354, 355, 356, 357, 361, 364, 399, 426, 430.
Ingold 11.
Ingold u. Marshall 59, 67, 68, 142, 217.
Jowett u. Pother 72, 375.
Ipatiew 50.
Ipatiew, Jacowlew u. Rakitin 45, 53, 57, 58.
Isler 3, 275.
Jüngermann 59, 60, 61, 67, 68, 158, 163, 170.
Junghans 412, 429, 473, 475, 476, 478, 479.

Kačer u. Scholl 507.
Kalb 736, 739.
Kalischer u. Mayer 678, 679, 681.
Kalle & Co. 153, 229, 230, 304, 579, 580, 583, 773, 780, 781.
Kardos 123, 559, 560, 771, 772, 773.
Karrer u. Zeller 47, 122, 124.
Kasai 267.
Kaufler 276, 278, 279, 281, 282, 284, 285, 311, 349, 418, 427, 507, 509, 510, 722, 724
Kaufler u. Imhoff 88, 276, 279, 411.
Kaufler u. Suchannek 147, 151, 175, 183, 199, 201, 202, 259, 260, 262.
Kaufmann 12, 591.
Keffler 260
Kehrmann 11, 654.
Kehrmann, Monnier u. Ramm 61, 68, 169, 172, 182.
Kehrmann u. Sava 128
Kekulé 11.
Kekulé u. Franchimont 215, 229.
Kempf 41, 215, 262, 268, 368.
Kinzlberger & Co. 40, 176, 177, 180, 214.
Kirby 41.
Kircher 85, 86, 87, 242, 273, 277, 278, 349.
Kliegl 283.
Klobukowski 372.
Klobukowski u. Nölting 372
Kniatowna 415.
Knietsch 2.
Knueppel 664, 665.
Koch 2, 4, 319.
Köhler 35.
Kölliker 38.
Kohler 215.
Kopetschni 283, 285, 289, 309, 462, 470, 473, 505, 517, 534, 538, 539, 542, 716, 717, 747.
Kopetschni u. Wiesler 476, 621, 622.
Kopp 224, 290, 340, 349, 362.
Kostanecki, v. 230, 642, 663.
Kostanecki u. Niementowski 229, 304.
Kovache 170, 217.
Kraemer u. Spilker 73.
Kraemer, Spilker u. Eberhardt 73, 78, 82.
Krafft u. Weilandt 41.
Kramers 35.
Krczmař 35.
Kremann 42.

Kremann u. Mitarbeiter 42.
Krollpfeiffer 42, 47, 125, 127, 162.
Krollpfeiffer u. Branscheid 58, 66, 154, 168, 169.
Kubota u. Perkin A. G. 345.
Kundt 349, 351, 358.
Kuntze-Fechner 60.

Lagodzinski 5, 113, 114, 116, 117, 118, 119, 120, 207, 220, 225, 226, 227, 243, 262, 306, 333, 349, 358, 360, 368, 531, 791.
Lalande de 324, 326, 362.
Lampe 109, 112, 113, 114, 116, 120, 299.
Lang 211.
Laube 347, 654, 656.
Laubé 276, 279, 420, 423, 424.
Laubé u. König 423, 426.
Laubé u. Libkind 706.
Laurent 1, 4, 97, 210.
Lauth 223, 282, 408, 507, 509, 510.
Lavaux 69, 73, 74, 75, 76, 77, 82, 216, 268, 497, 503.
Lavaux u. Lombard 74.
Le Blanc 212.
Leeds 210.
Léger 254, 335, 375, 378.
Lepel, v. 349, 351, 362.
Le Roger 242, 273.
Lesser 227.
Letni, Nikiforoff u. Solowieff 357.
Letny 35.
Leuckart 222, 521.
Levi 151, 159, 164, 261.
Lewis 225.
Lewis u. Gibbs 214.
Lewis u. Shaffer 214.
Liebermann 4, 13, 41, 44, 46, 50, 52, 58, 65, 66, 72, 95, 99, 101, 102, 109, 110, 111, 112, 113, 116, 117, 121, 137, 143, 147, 150, 158, 162, 163, 164, 165, 167, 169, 184, 185, 186, 189, 193, 199, 219, 220, 223, 224, 232, 238, 262, 267, 282, 283, 299, 306, 312, 328, 332, 333, 349, 358, 360, 361, 362, 363, 364, 368, 375, 393, 394, 396, 403, 414, 462, 556, 564, 585, 591, 711.
Liebermann u. Bergami 349.
Liebermann u. Beudet 85, 86, 87, 90, 91.
Liebermann u. Bischof 109, 122, 124, 290, 497.
Liebermann u. Boeck 111, 116, 320, 327, 333, 360.
Liebermann u. Bollert 109, 117, 119, 120, 140, 141, 299, 415, 461.
Liebermann u. Burg 35.
Liebermann u. Butescu 122, 124, 559.
Liebermann u. Chojnacki 329, 365, 370.
Liebermann u. Dehnst 252, 291, 293, 300, 321, 328, 360, 363, 364.
Liebermann u. O. Fischer 4, 72, 333, 349, 358, 362, 375.
Liebermann u. Giesel 232, 333, 348, 358, 360, 362, 368.
Liebermann u. Gimbel 66, 147, 173, 174, 175, 182, 191, 220.
Liebermann, Glawe u. Lindenbaum 149, 150, 158, 163, 220.
Liebermann u. Glock 492, 496.
Liebermann u. Hagen 114, 116, 312, 392.
Liebermann, Höring u. Wildermann 379.
Liebermann u. Hörmann 109, 112, 116, 392.
Liebermann u. Hohenemser, 326, 349, 360, 362.
Liebermann u. Jellinek 345, 346, 358, 362, 372.
Liebermann u. Kardos 123, 559, 648, 777, 783.
Liebermann, Kardos u. Mühle 176, 559.
Liebermann u. v. Kostanecki 5, 230, 303, 306, 320, 327, 335, 337, 338, 348, 349, 360, 361, 362, 364, 375, 383, 611.
Liebermann, v. Kostanecki u. Noah 304, 305.
Liebermann u. Landshoff 97, 102, 106, 158.
Liebermann u. Lindemann 85, 90, 97, 98, 106.
Liebermann u. Lindenbaum 60, 68, 95, 164, 172.
Liebermann u. Mamlock 149, 159, 193, 194, 220.
Liebermann u. Michaelis 340.
Liebermann u. Mitarbeiter 4.
Liebermann u. Plath 335, 389, 503, 504.
Liebermann u. Pleus 122, 124, 290, 293, 296.
Liebermann u. v. Rath 44, 109, 122, 495.
Liebermann u. Rüber 385, 386, 391.
Liebermann u. Roka 564, 572.
Liebermann u. Schöller 360, 368.
Liebermann u. Seidler 72, 375.
Liebermann u. Simon 189, 349.
Liebermann u. Tobias 58, 95.
Liebermann u. Topf 4, 147, 148, 157, 161, 220.
Liebermann u. Troschke 349, 414.
Liebermann u. Voswinkel 379, 594.
Liebermann u. Walder 162.
Liebermann u. Waldstein 383.
Liebermann u. Wense 5, 366, 370.
Liebermann u. Zsuffa 46, 122, 124, 220, 492, 558, 559, 560.
Liechti u. Suida 340, 349.
Lifschütz 297, 312, 316, 360, 397, 408.
Limpricht 1, 4, 34, 67, 69, 71, 142, 191, 194, 195, 238, 240, 246, 248, 249, 266, 491.
Limpricht u. Martens 194, 268.
Limpricht u. Wiegand 73, 82, 238, 266.
Linebarger 14, 34, 61, 63, 66, 91, 121, 133, 135.
Linke 109.
Lippmann u. Fleißner 47, 125.
Lippmann u. Fritsch 63, 67.
Lippmann u. Keppich 46, 125.
Lippmann u. Pollak 46, 47, 63, 67, 84, 87, 125, 129.
List 259.
Lobry de Bruyn 41.
Locher u. Fierz 286, 298, 301.
Löwe 370, 372.
Louise 79, 82, 235.
Lucas 45, 50, 57, 58.
Luck 4, 48.
Lunge, G. u. Köhler, H. 39, 48.
Luther u. Weigert 133, 134, 135.

Mac Houl 299, 300, 301.
Macmaster u. Perkin 113, 116, 189.
Majert 665.
Manchot 165, 224.
Manchot u. Gall 165.
Manchot u. Hall 165.
Marschalk 184, 299.
Marschlewski 381.
Maschmann 340.
Mason 152, 159.
Matthews 157, 174, 182.
Mayer u. Freund 668, 707.
Mayer u. Heil 511, 619, 622, 769.
Mayer u. Stein 669, 679.
Meek 335.
Meek u. Watson 335.
Meerwein 154.
Meisenheimer 12, 44, 97, 99, 100, 101, 102, 106, 107, 117, 161, 164, 203, 258, 259, 261, 262.
Meisenheimer u. Connerade 44, 97, 98, 99, 100, 102, 103, 106, 107, 117, 120, 141, 157, 158, 168, 169, 183.
Meisenheimer u. Mitarbeiter 5.
Meister, Lucius u. Brüning 48.
Mettler 235, 310, 390.
Meyer, A. 292.
Meyer, F. 77, 234, 238, 266.
Meyer, H. 176, 177, 183, 219, 222.
Meyer, H., Bondy u. Eckert 52, 179, 180, 741, 742.
Meyer, H. u. Eckert 52, 134, 165, 222.
Meyer, H. u. Hofmann 34, 539.
Meyer, Jacob 562.
Meyer, K. H. 12, 13, 45, 117, 118, 147, 149, 150, 152, 159, 160, 161, 162, 164, 165, 166, 167, 172, 179, 180, 183, 191, 199, 200, 201, 202, 205, 215, 262.
Meyer, K. H., Irschick u. Schlösser 160, 161.
Meyer, K. H. u. Mitarbeiter 5.
Meyer, K. H. u. Sander 140, 149, 150, 157, 160, 161, 178, 179, 183, 185, 186, 191, 200, 219, 260, 261, 262, 332.
Meyer, K. H. u. Schlösser 120, 154, 160, 161, 175, 182, 183, 201.
Meyer, K. H. u. Zahn 5, 83, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 202, 259, 261, 262.
Meyer, R. 35.
Meyer, R. u. O. Fischer 335, 342.
Meyer, V. u. Lecco 512.
Michael & Co. 40.
Michler 152, 517.
Miller 88.
Miller u. A. G. Perkin 189, 568, 575.
Miller u. Rhode 257, 379.
Mills W. H. u. M. Mills 606, 607, 612, 613.
Minajew 643.
Minajew u. Ripper 643.
Mingoia 218.
Möhlau 340, 418, 507, 511, 513, 517, 618, 622.
Möhlau u. Steimmig 338.
Möller 409.
Moissan u. Dewar 43.
Molinari 42.
Morgan u. Pratt 72.
Morton Sundour Fabrics 184.
Mouneyrat 34.
Moureu u. Mignonac 213.
Muspratt 50.

Nathanson 591.
Nath Dhar 283.
National Aniline a Chem. Co. 214.
Nawiasky 294, 631.
Nelson u. Sensemann 41, 42, 225.
Nickels 49.
Nicol 50.
Niementowski, v. 73, 232, 381, 383.
Niementowski u. Sucharda 667.
Nienhaus 326, 333.
Nietzki 73, 232, 306, 381, 497.
Noah 304, 305, 342, 358, 365, 366, 370.
Noelting u. Wortmann 361, 364, 408, 430, 460, 461, 481.
Nourrisson 243, 306.

Obermiller 12.
Oechsner de Coninck 224.
Oesterle 316, 370, 375, 378, 383, 462, 501.
Oesterle u. Haugseth 343.
Oesterle u. Johann 377.
Oesterle u. Riat 333, 378, 501.
Oesterle u. Tisza 72, 503.
Offermann 229, 253, 327, 360, 361, 362, 364.
Orchardson u. Weizmann 596, 598.
Orndorff u. Bliß 134, 157, 183.
Orndorff u. Brewer 656.
Orndorff u. Cameron 52, 133, 134, 135.
Orndorff u. Megraw 74, 133, 135.
Orth 666.
Orton 589.
Otto 212.

Padova 52, 64, 67, 68, 118, 120, 147, 151, 152, 153, 157, 159, 172, 180, 183, 194, 199, 261.
Panaotovits 229.
Parone 35.
Pascal 41, 215.
Pechmann, v. 237, 273, 279, 309, 318, 348, 368.
Pereira 578, 583.
Perger, v. 4, 41, 70, 72, 73, 146, 167, 168, 169, 173, 178, 192, 219, 281, 299, 316, 328, 333, 348, 349, 362, 398, 400, 403, 411, 414, 439, 461, 463, 586.
Perkin, A. G. 2, 4, 44, 49, 83, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 97, 99, 101, 102, 106, 111, 189, 262, 274, 279, 293, 340, 349, 351, 362, 364, 487, 492, 495, 568, 574, 575.
Perkin u. Bradshaw 743.
Perkin u. Breare 189, 192, 193.
Perkin u. Cope 268, 501, 503, 504.
Perkin, A. G. u. Goodall 185, 189, 192, 196.
Perkin u. Hall 113, 116.
Perkin, A. G. u. Haller 743.
Perkin u. Hodgkinson 34.
Perkin u. Hummel 349, 360, 368, 381, 383, 503.
Perkin u. Mackenzie 44, 99, 106.
Perkin u. Miller 189.
Perkin, A. G. u. Perkin, W. H. (jun.) 300.

Perkin, A. G. u. Sewell 297, 347, 526, 528.
Perkin u. Spencer 504, 566, 567, 574, 575, 576.
Perkin u. Weizmann 381.
Perkin u. Whattam 189, 192, 196, 316, 743.
Perkin, A. G. u. Yoda 743.
Perkin, W. H. jun. 238, 349, 350, 361, 386, 393.
Perrier 47, 125.
Petersen 312, 375.
Petri u. Stark 46, 128, 132.
Pfeiffer 339, 340.
Philippi 215, 240, 262, 602, 606, 607, 613, 791.
Philippi u. Auslaender 605.
Philippi u. Seka 219, 605.
Phillipps 123, 124, 242, 266, 268, 273, 308, 349, 497.
Phipson 97.
Piccard 233, 237.
Pictet u. Geleznoff 342.
Piloty, Wilke u. Blömer 220.
Pinnow 41.
Pisovschi 117, 118, 119, 120, 227, 262.
Plath 358, 368, 385, 386, 389, 391, 393, 504.
Pleus 193, 333, 358, 360.
Pollak 670, 791.
Pongratz 579, 580, 583.
Pope u. Scottish Dyes 711.
Potschiwauscheg 744, 755.
Prud'homme 3, 4, 405, 664, 666, 671.
Przibram & Co. 312, 398, 405, 408, 414.
Pummerer 256.
Putambeker u. Adams 370.
Putambeker u. Jacobson 248.

Quayle u. Reid 243, 249, 268, 285.

Rabeneck, L. 294, 296, 297, 353, 355, 357.
Radulescu 84, 87, 90, 223.
Radziewanowski 38.
Rây 34.
Recklinghausen, v. 215, 349, 363, 364.
Rée 273, 278.
Reid u. Hoffmann 523.
Reid, Mackall u. Miller 297, 300, 523, 525, 526, 528.
Reissert 41.
Remy u. Erhart 40.
Reverdin 430, 460.
Reynolds u. Bigelow 232, 359.
Rhodes, Nichols u. More 49.
Richter, M. M. 6.
Robiquet 4, 229, 304, 370, 372.
Rochleder 349.
Roemer 5, 117, 119, 120, 189, 193, 223, 281, 283, 299, 316, 318, 348, 360, 368, 408, 409, 439, 446, 461, 462, 506.
Römer u. Link 266, 268, 286, 288, 381.
Roemer u. Schwarzer 189, 193, 307, 361, 394, 396
Rollett 430.
Rosenberg 42.
Rosenstiehl 3, 4, 184, 185, 320, 327, 332, 335, 340, 358, 360, 361, 362, 364, 393, 504.
Roser 591.
Roux u. Martinet 224, 292.
Rubidge u. Qua 234, 238.
Rudolfi 42.
Russig 230, 607, 613.

Sabatier u. Senderens 45, 50, 53, 58.
Sachs 412.
Sachse 176, 182.
Sadler & Co. 214.
Saget 340.
Sander 689, 692.
Sandmeyer 276, 282, 491, 501.
Saunders 509, 513.
Schaarschmidt 5, 6, 47, 115, 127, 245, 277, 408, 413, 423, 425, 484, 489, 490, 495, 496, 507, 514, 515, 517, 523, 524, 560, 563, 570, 571, 576, 620, 622, 637, 648, 663, 677, 682, 684, 687, 688, 690, 691, 692, 782, 792, 793.
Schaarschmidt u. Georgeacopol 563.
Schaarschmidt u. Herzenberg 275, 486, 509, 557, 558, 565.
Schaarschmidt u. Irineu 490.
Schaarschmidt u. Kasai 267.
Schaarschmidt u. Korten 570.
Schaarschmidt u. Leu 637, 639, 640, 641.
Schaarschmidt u. Lewyeff 786.
Schaarschmidt, Mayer-Bugström u. Seyon 47.
Schaarschmidt und Stahlschmidt 286, 408, 665, 671.
Schardinger 253, 394, 396.
Scharwin 216.
Scharwin, Naumoff u. Sandurin 158, 216.
Scharwin u. Kusnezoff 216.
Scheurer 29, 339, 359, 360.
Schiel 349.
Schiff 372.
Schilling 86, 87, 275, 278, 281.
Schlenk 11, 51, 142, 151, 792.
Schlenk, Appenrodt u. Thal 42, 142.
Schlenk u. Weickel 165.
Schlippe 523.
Schmidt, E. 97, 135.
Schmidt, R. E. 3, 5, 14, 210, 224, 283, 285, 291, 294, 297, 299, 307, 308, 309, 315, 320, 322, 323, 325, 326, 329, 333, 344, 346, 360, 361, 366, 367, 379, 401, 408, 411, 414, 426, 440, 446, 449, 463, 666, 672.
Schmidt, R. E. u. Gattermann 5, 313, 393, 396, 409, 410, 437, 462, 506, 517, 672.
Schmidt, R. E. u. Tust 109, 112, 116, 299.
Schöller 185, 232, 306.
Scholl 3, 7, 9, 11, 25, 27, 73, 82, 125, 136, 186, 199, 218, 248, 266, 270, 276, 280, 282, 286, 348, 385, 396, 408, 410, 429, 435, 441, 442, 443, 461, 462, 473, 476, 479, 480, 484, 485, 490, 493, 498, 500, 507, 509, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 560, 562, 563, 565, 584, 588, 609, 612, 616, 617, 618, 623, 641, 718, 722, 724, 729, 736, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 749, 750, 752, 754, 755, 756, 757, 758, 763, 764, 765, 776, 791, 792, 794, 795.
Scholl u. Berblinger 349, 429, 434, 471, 473, 476, 479, 711, 717, 720, 721, 722, 723, 724, 728, 729, 730, 791.

Scholl, Berblinger u. Mansfeld 714, 718, 721, 728.
Scholl u. Dahl 256.
Scholl, Dahl u. Hansgirg 256.
Scholl, Dehnert u. Semp 490, 792.
Scholl u. Dischendorfer 28, 538, 539, 542, 647, 747, 752, 755, 763, 764, 765, 791.
Scholl u. Eberle 484, 511, 713, 714.
Scholl, Eberle u. Tritsch 278, 535, 708, 709.
Scholl u. Edlbacher 717, 722, 728.
Scholl u. Hähle 490, 792, 794.
Scholl u. Kačer 408, 461, 708, 728.
Scholl u. Krieger 443, 474, 479.
Scholl, Kuoch u. Lieb 501.
Scholl, Liese, Michelson u. Grunewald 239, 537.
Scholl u. Mansfeld 5, 10, 182, 538, 539, 542, 721, 730, 741, 742, 743, 744, 747.
Scholl u. Mitarbeiter 5, 6.
Scholl u. Neovius 136, 141, 179, 186, 194, 196, 234, 237, 239, 248, 537, 538, 539, 543, 623, 628, 641, 757, 758, 764, 765.
Scholl u. Neuberger 589, 590.
Scholl u. Neumann 608, 649, 737, 791.
Scholl u. Parthey 414, 462.
Scholl, Potschiwauscheg u. Lenko 238, 248, 266, 268, 286, 750, 754, 764.
Scholl, Schneider u. Eberle 285.
Scholl u. Schwinger 78, 493, 497, 612.
Scholl, Schwinger u. Dischendorfer 326, 539, 543, 544, 623, 641.
Scholl u. Seer 5, 38, 52, 232, 234, 239, 489, 491, 503, 537, 542, 543, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 572, 575, 580, 585, 604, 613, 698, 703, 707, 737, 743, 750, 751, 755, 767, 774, 776, 780.
Scholl, Seer u. Zinke 587.
Scholl u. Stegmüller 222, 722, 723, 729.
Scholl, Steinkopf u. Kabacznik 722.
Scholl, Stix u. Semp 795.
Scholl u. Tänzer 542, 545, 739, 742, 743, 752, 755, 763, 764, 765.
Scholl u. Tritsch 270, 272, 461, 586, 590, 617.
Scholl u. Weitzenböck 5, 577, 580, 583, 791.
Scholl u. Zincke 256, 341.
Schrader 213.
Schramm 34, 60.
Schrobsdorff 193, 254, 307, 309, 333, 336, 348, 360, 370, 386, 391, 394, 396, 414, 462.
Schröder 215.
Schroeter 6, 45, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 240, 264, 265, 497, 587, 612.
Schroeter u. Tetralin-Gesellschaft 50
Schüler 109, 112, 113, 116, 299.
Schützenberger u. Schiffert 4, 332, 358, 362, 504.
Schultz 35, 72.
Schultz u. Erber 368.
Schulze 9, 10, 45, 66, 147, 172, 173, 182, 183, 219.
Schunck 284, 349, 361, 396.
Schunck u. Marchlewski 216, 254, 259, 262, 373, 381.
Schunck u. Roemer 4, 229, 304, 307, 321, 327, 328, 332, 335, 336, 349, 358, 360, 361, 362, 363, 364, 368, 370, 385, 386, 389, 391, 393, 396, 446, 462, 503, 504.
Schwarzer 83, 89, 90, 273.
Schweitzer 41.
Schwenk 311, 714, 746, 774.
Scottish Dyes Ltd. 310, 386, 408, 484, 781.
Seer 75, 76, 77, 80, 81, 82, 219, 231, 266, 267, 268, 286, 408, 489, 492, 497, 605.
Seer u. Ehrenreich 537, 540, 542.
Seer u. Stanka 75.
Seer u. Weitzenböck 416, 430, 434, 440, 496.
Sensemann u. Nelson 212.
Seuberlich 4, 230, 304, 332, 349, 362.
Seyewetz u. Biot 84.
Shearer 11.
Shukoff 210.
Sieglitz u. Marx 58, 66, 154, 168, 169.
Sielisch 49.
Simon 307, 317, 349, 362, 368, 392 395, 396.
Simonis u. Remmert 62, 65.
Simonsen 243, 377, 378.
Simonsen u. Rau 244.
Skita 6, 138, 141, 147, 222, 263, 264, 265, 269.
Skraup 3, 664, 665, 667, 668.
Slama 309, 385.
Société d'Études de Col. Solides 210.
Société St. Denis 44, 110, 111, 191, 246, 249, 300, 429.
Solowieff 357.
Spilker, A. 39.
Sunder u. Bader 165.
Stark 12.
Stark u. R. Meyer 41.
Stark u. Steubing 42.
Staudinger 64, 68, 217, 261.
Staudinger u. Bereza 217.
Staudinger, Endle u. Herold 35.
Staudinger u. Kon 217.
Stenhouse 362, 504.
Stevenson 41.
Stohmann, Kleber u. Langbein 42.
Stouder u. Adams 373, 381.
Strecker 2, 349, 393, 396.
Strobel 3.

Takahashi 346.
Tanaka, Munenari 228, 535.
Tatcher 212.
Taylor u. Lewis 135.
Terres 409, 415, 435, 461, 481, 492, 495, 496, 498, 504, 708, 716, 728, 729.
Tetralin-Gesellschaft 40, 53, 240, 587.
Tetralin-Gesellschaft u. Schroeter 493, 612.
The Barett Comp. 212, 238.
The Clayton Aniline Co. Ltd. 598.
The Selden Comp. 212, 214.
Thiele 12, 579.
Thiele u. Balhorn 38.
Thiele u. Meisenheimer 205.
Thiele u. Winter 486.

Thörner u. Zincke 149, 157, 261, 262.
Thümmler 290
Tschilikin 159, 166.
Tschirch u. Heuberger 375.
Tschirch u. Lüdy 379.
Tschugajew 339.
Turski de 415.
Tyrer 215.

Ullmann 35, 39, 41, 48, 211, 212, 233, 234, 237, 242, 245, 248, 273, 284, 289, 291, 301, 306, 319, 384, 387, 390, 412, 413, 423, 434, 472, 495, 498, 503, 528, 538, 539, 540, 541, 578, 633, 649, 650, 673, 676, 680, 687, 689, 691, 692, 693, 764, 766.
Ullmann u. Billig 85, 273, 278, 412, 423, 434, 463, 464, 676, 680, 687.
Ullmann u. Bincer 275, 412, 423, 486, 494, 495, 504, 509, 523, 525, 538, 676, 687, 689.
Ullmann u. Conzetti 234, 245, 277, 278, 306, 310, 316, 348, 368, 390, 412, 423, 434, 462, 507, 508.
Ullmann u. Dasgupta 242, 271, 272, 275, 412, 423, 463, 486, 491, 494, 504, 509, 557, 676, 687, 694, 696.
Ullmann u. Dootson 675, 676, 687.
Ullmann u. Eiser 277, 279, 347, 423, 431, 463, 466, 473, 474, 475, 479, 538, 542, 675, 676, 680, 687, 704, 705.
Ullmann u. Fodor 5, 412, 413, 421, 423, 424, 425, 434, 709, 717, 728.
Ullmann u. Illgen 626, 628.
Ullmann u. Junghans 434, 474, 476, 479, 523, 528, 538, 630, 633, 637, 640, 641, 718, 728, 754, 764.
Ullmann u. Kertész 288, 297, 301, 484, 623, 650.
Ullmann u. Klingenberg 271, 272, 281, 486, 487.
Ullmann u. Knecht 278, 689, 692, 693.
Ullmann u. Medenwald 411, 412, 416, 434, 444, 461, 479, 484, 485, 638, 641, 709, 728.
Ullmann u. Minajeff 267, 268, 280, 538, 542, 650, 742.
Ullmann u. Mitarbeiter 5
Ullmann u. Ochsner 276, 278, 421, 423, 676, 680, 687.
Ullmann u. v. d. Schalk 282, 408, 491, 494, 495, 497, 507, 649, 650, 652, 663.
Ullmann u. Schmidt 234, 244, 245, 310, 412, 423, 428, 434, 492, 503.
Ullmann u. Sone 649, 675, 676.
Ullmann u. Ürményi 115, 669, 694, 696, 791.
Ullmann, Irma u. Fritz Ullmann 704.
Ullmann-Goldberg, Irma 526.
Ulrich u. v. Perger 361.

Valeur 215, 349, 368.
Verein für chem. u. met. Produktion, Aussig 796.
Versmann 41.
Veselý u. Votoček 41.
Vogel 349, 351, 362.
Voswinckel 599, 600, 601.
Voswinckel u. de Weerth 600.

Wachendorff u. Zincke 72, 74, 266, 268, 495, 503.
Wacker 323, 327, 349, 358, 362, 408, 415, 438, 462, 505, 506, 510, 514.
Walsh u. Weizmann 242, 244, 273, 384, 408.
Walter 212.
Wartha 349.
Wedekind & Co. 291, 293, 294, 296, 297, 298, 300, 308, 321, 328, 342, 347, 349, 357, 361, 363, 364, 368, 370, 384, 385 390, 399, 403, 405, 426, 456, 529, 697, 698.
Weigert 134.
Weigert u. Kummerer 124, 134, 135.
Weil u. Chem. Fabrik Billwärder 40.
Weiler 73, 495, 497.
Weiler ter Meer 421.
Weinland u. Binder 340.
Weiß u. Koczyn 737.
Weitz 191, 249.
Weitzenböck u. Klingler 601, 613, 791.
Weitzenböck u. Seer 578, 579, 582, 583.
Weizmann 244, 593.
Weizmann u. Schüler 595.
Wende 80, 82, 230, 305.
Werner 339.
Widmann 332, 349.
Wieland 50, 52, 351.
Wieland u. Fischer 165.
Will u. Leumann 257.
Willgerodt 220.
Willgerodt u. Maffezzoli 415, 416, 492, 496, 504.
Willstätter u. Kalb 227.
Willstätter u. Parnas 208.
Wilton 40.
Wirth 41.
Wölbling 307, 370, 388, 398.
Wohl 213.
Wolff u. Strecker 249, 362.
Wolffenstein u. Paar 253, 394, 396.

Zanetti u. Kandell 35.
Zelinsky 35.
Zincke, T. 34.
Zinke, A. u. Dengg 578, 582, 583.
Zinke u. Funke 580, 776, 778, 783, 784.
Zinke, Funke u. Pongratz 580, 776, 779, 783.
Zinke, Gorbach u. Schimka 610.
Zinke u. Hanselmayer 582, 583.
Zinke, Linner u. Wolfbauer 579, 580, 581, 583, 776, 783.
Zinke u. Mitarbeiter 6, 577.
Zinke u. Pongratz 581, 583.
Zinke, Pongratz u. Funke 579, 581, 583.
Zinke u. Schöpfer 581, 583.
Zinke, Springer u. Schmid 582, 583.
Zinke u. Unterkreuter 578, 579, 580, 583.
Zitscher u. Rath 120.

# Sachregister.

Für das Sachregister wurde die Anordnung der Ziffern hinter den Namen gewählt, um die Übersichtlichkeit zu wahren und doch eindeutig zwischen den vielen Isomeren unterscheiden zu können. Die Trennungsstriche zwischen den Ziffern sind also den Strichen innerhalb der Namen zugeordnet. Zu beachten ist nur noch, daß der in Angaben wie *(Bz-1)* gesetzte Strich keinem Trennungsstrich im Namen zuzuordnen ist.

Es bedeuten somit

Methyl-phenyl-anthracen *(9-10)*: 9-Methyl-10-phenyl-anthracen.
Methyl-diphenyl-anthracen *(2-9,10)*: 2-Methyl-9,10-diphenyl-anthracen.
Methyl-diphenyl-dihydro-anthracen *(2-9,10-9,10)*: 2-Methyl-9,10-diphenyl-9,10-dihydro-anthracen.
Tetraoxy-pyridino-anthrachinon *(3,4,5,8-1,2(N))*: 3,4,5,8-Tetraoxy-1,2(N)-pyridino-anthrachinon.
Diamino-anthrarufin-disulfosäure *(4,8-2,6)*: 4,8-Diamino-anthrarufin-2,6-disulfosäure.
Äthyl-chlor-anthron *(9-9-10)*: 9-Äthyl-9-chlor-anthron-(10).
Amino-benzo-anthrachinon *(Bz-1-1,2)*: *Bz*-1-Amino-1,2-benzo-anthrachinon.

Bei den Derivaten des gewöhnlichen Anthrachinons wurde von einer Kennzeichnung durch die Ziffern (9,10) abgesehen, weil es hier infolge der verschwindend geringen Zahl der Derivate der beiden anderen Chinone, die durch (1,2) bzw. (1,4) besonders gekennzeichnet sind, kaum zu Irrtümern kommen kann.


Abietinsäure 72.
Aceanthren 560.
Aceanthrenchinon 46, 47, 122, 123, 492, 558—560.
Aceanthrenchinon-monoxim 559, 560.
Aceanthrengrün 123, 771.
Aceanthren-indigo 559.
Aceanthron 548, 558.
Acenaphthanthrachinon 587.
Acenaphthen 491, 492, 587.
Acenaphthenchinon-oxim 772.
Acetatseidenfarbstoffe 31.
Acetessigester 38, 513.
Acetoxy-anthron *(9-10)* s. Oxanthronacetat.
Acetoxy-chinizarinchinon *(2)* 533, 535.
Acetylamino-anthrachinon *(1)* **461**, 481, 482, 485, 644.
Acetylamino-anthrachinon *(2)* **461**, 483, 484, 485.
Acetylamino-benzanthron *(Bz-1)* 567, 576.
Acetylen 35, 37.
Acetylenteer 35.
Acetyl-pyrazolo-anthron *(N-1,9)* 618, 622.
Acetyl-thiopheno-anthron 518, 615.
Acrolein 561, 562.
Acylamino-anthrachinone, Besonderes 457 bis 460.
Acylamino-anthrachinone, Darstellung 429—436, 460.
— Eigenschaften 440—443.
— Farbe 16, 20, 21.
— Farbstoffcharakter 31, 444, 445.
— Halogenierung 470, 472.
— Hydroxylierung 460.
— Oxydation 631.
Acylamino-toluyl-*o*-benzoesäure 235.
Acylhydrazino-anthrachinone 513, 618.
Äthin-diphthalid 591, 592.
Äthyl-anthracen *(9)* 66.
Äthyl-anthrachinon *(2)* 238, 266, **268**, 270.
Äthyl-anthranyl-äthyl-äther *(9-10)* 160.
Äthyl-anthron *(2)* 186, 194.
Äthyl-benzyläther 38.
Äthylbenzylamino-anthrachinon *(2)* 246, 249.
Äthyl-brom-anthron *(9-9-10)* 158.
Äthyl-carbazol 629.
Äthyl-chlor-anthron *(9-9-10)* 158.
Äthyl-dihydro-anthracen *(9-9,10)* 66, 101.
Äthyl-dihydroanthranol *(9)* 169.
Äthyl-diphthaloyl-carbazol *(9-2,3,6,7)* 629.
Äthylen 35.
Äthylenoxyd-dispiro-dihydro-anthracen s. Anthrapinakolin.

Äthylidenchlorid 34, 36, 60, 69, 75.
Äthyl-oxanthron *(9)* 160, 164, 166.
Äthyl-phenyl-anthracen *(9-10)* 67.
Äthylsalpetersäure-anthracen-kali 103.
Algolblau C, CF 718, 731.
Algolblau 3G 731, 732.
Algolblau K 731, 732.
Algolblau 3R 459, 460.
Algolbordeaux 2B 458, 460.
Algolbordeaux 3B 468.
Algolbraun G 458, 460.
Algolbraun R 32, 458, 460.
Algolbrillantorange FR 32, 458, 460.
Algolbrillantrot 2B 458, 460.
Algolbrillantviolett 2B 459, 460.
Algolbrillantviolett R 459, 460.
Algolcorinth R 458, 460.
Algolfarben 4, 33, 457—459, 731, 732.
Algolgelb 3G 32, 459, 460.
Algolgelb WG 32, 457, 460.
Algolgelb R 458, 460.
Algolgrün B 718, 731, 732.
Algololiv R 32, 466, 662.
Algolorange R 32, 466.
Algolrosa R 458, 460.
Algolrot B 467, 646, **647.**
Algolrot FF 458, 460.
Algolrot 5G 32, 458, 460.
Algolrot R extra 458, 460.
Algolscharlach G 458, 460.
Algolviolett B 459, 460.
Alizarin, Abbau 252, 256.
— Alkylierung 698.
— als Zwischenprodukt 32, 453, 660, 712, 716.
— Analyse 356, 357.
— Begleiter im Krapp 319, 350, 351, 356, 361, 373, 504.
— Bildung 317, 326, 330, 332, 711.
— Bromierung 385, 386, 532.
— chinoide Formel 339, 341.
— Chlorierung 385.
— Darstellung 319, 321, 330.
— Eigenschaften 351, 368, 369.
— Färbevermögen 337—342, 351, 369.
— Gewinnung 319.
— Handelsnamen 351.
— Hydroxylierung 320, **326**, 327, 330.
— Isolierung aus Krapp 2, 4.
— Lacke 30, 340, 341, 342, 361.
— Nitrierung 393.
— Oxydation zum Chinon 228.
— Reduktion 333, 334, 349.
— Sulfierung 5, 398, 399, 402.
— Synthese 2, 4, 232, 251, **306**, 308.
— Trennung v. Anthraflavinsäure 356, 357.
— — v. Gelbstich-Alizarinen 356.
— Überführung in Chinizarin 359.
— — in Tetraoxy-dianthrachinonyl 539, 540.
Alizarin, Vorkommen 349, 350.
— Zinkstaubdestillation 1, 4.
Alizarin-äthylenäther 345, 698.
Alizarin-äthyl-methyläther *(1-2)* 309.
Alizarin-acetat *(2)* 345.
Alizarin-amid 414, 462.
Alizarinastrol 32, 451, 452.
Alizarin-bis-pyridiniumbromid *(3,4)* 386.
Alizarinblau, Abbau 670.
— Addition von Bisulfit 670, 672.
— Basizität 669, 670.
— Darstellung 32, 358, 666, **671.**
— Eigenschaften 671.
— Einwirkung von Ammoniak 668.
— Entdeckung 3,4.
— Färbevermögen 671, 672.
— Hydroxylierung 667.
— Synthese 666.
— Zinkstaubdestillation 664.
Alizarinblau S 672.
Alizarinblauamid 668.
Alzarinblauchinon 666.
Alizarinblaugrün 3, 666.
Alizarinblauschwarz 32, 455, 456.
Alizarin-Blaustich 321.
Alizarinbordeaux, Acetylierung 342.
— als Zwischenprodukt 366, 455, 456.
— Bildung 327, 328.
— Darstellung 32, 326, 328, 330, **366.**
— Eigenschaften 370, 371.
— Färbevermögen 366, 371.
— Hydroxylierung 325, 329, 330.
— Nitrierung 394.
— Oxydation zum Chinon 228, 534.
— Sulfierung 398.
— Sulfitaddition 399, 404.
— Synthese 5, 306, 366.
Alizarinbordeaux-sulfosäure *(3)* 404, 405.
Alizarinbordeaux-sulfosäure *(6 od. 7)* 404. 405.
Alizarinbraun s. Nitro-alizarin *(4)* u. Anthragallol.
Alizarinbrillantbordeaux R s. Oxyanthrarufin.
Alizarinbrillantcyaningrün 455, 456.
Alizarinbrillantgrün G, SF 451, 452.
Alizarin-carbonsäure *(3)* 501, 502, 504.
Alizarin-carbonsäure *(6 od. 7)* 254, 591.
Alizarincardinal s. Amino-alizarin *(4)*.
Alizarinchinon s. Anthradichinon *(1,2,9,10)*.
Alizarinchinon-diazid 535.
Alizarinchinon-dibromid 532.
Alizarincyanin G 367, 445, 446.
Alizarincyanin R s. Alizarinpentacyanin.
Alizarincyanin WRS 3, 5, 32, 315, 404, **405.**
Alizarincyaningrün 3, 32, 451, **452**, 453.
Alizarincyaninschwarz 367, 446.
Alizarincyaninschwarz G 397.
Alizarincyanol 477.
Alizarincyanolviolett R 455.

Alizarin-diacetat 226, 368.
Alizarin-dimethyläther 309, 358, 369.
Alizarindirektblau 451, 452.
Alizarindirektblau B 477.
Alizarindirektgrün G 451, 452.
Alizarindirektviolett R 455.
Alizarin-disulfosäure *(3,5)* 298, 399, 400, **402**, 403, 404.
Alizarin-disulfosäure *(3,6)* 399, 401, **402**, 403.
Alizarin-disulfosäure *(3,7)* 399, 401, **402**, 403.
Alizarin-disulfosäure *(3,8)* 399, **402**, 403.
Alizarinemeraldol G 32, 522.
Alizarin-Gelbstich s. Flavopurpurin.
Alizaringeranol B 32, 651, 652.
Alizarin-glykoside 346.
Alizaringranat s. Amino-alizarin *(4)*.
Alizaringrün 32, 666, 668, 671, **672**.
Alizaringrün S 672.
Alizarinhexacyanin **367**, **372**, 373, 395, 398, 534.
Alizarinhexacyaninchinon 534.
Alizarinimid 414.
Alizarinindigblau 3, 667, 668, 670, 671, **672**.
Alizarinindigo G 115.
Alizarinirisol D 32, 454, 455.
Alizarinmarron s. Amino-alizarin *(3)*.
Alizarin-methyläther *(1)* 358.
Alizarin-methyläther *(2)* 189, 243, 309, 358.
Alizarinorange s. Nitro-alizarin *(3)*.
Alizarinorange G 397.
Alizarinpentacyanin 329, 330, 331, **367**, **370**, 371, 395, 398, 446, 534.
Alizarinpentacyaninchinon 367, 534.
Alizarinpurpurin s. Purpurin.
Alizarinpurpursulfosäure s. Alizarin-sulfosäure *(4)*.
Alizarinreinblau B 32, 477.
Alizarinrot S, JWS 358, 404, 405.
Alizarinrot 3WS, SSS 404, 405.
Alizarin Rotstich s. Anthrapurpurin.
Alizarinrubinol 3G 646, 647.
Alizarinrubinol GW 646, 647.
Alizarinrubinol R 32, 646, 647.
Alizarin S 404.
Alizarinsaphirol B s. Diamino-anthrarufin-disulfosäure *(4,8-2,6)*.
Alizarinsaphirol SE s. Diamino-anthrarufin-sulfosäure *(4,8-2)*.
Alizarinschwarz 672.
Alizarin-sulfosäure *(3)* 358, 388, 398, 400, 401, **402**, 403, 404, **405**.
Alizarin-sulfosäure *(4)* 398, 400, **402**, 403.
Alizarin-sulfosäure *(5)* 298, 307, **402**, 403, 404, **405**.
Alizarin-sulfosäure *(6)* 320, 364, 401, **402**, 403.
Alizarin-sulfosäure *(7)* 402, 403.
Alizarin-sulfosäure *(8)* 402, 403, 404, **405**.
Alizarinuranol R, 2B 32, 454.
Alizarinviridin FF 32, 443, 455.
Alkannin 382.
Alkoxy-isoviolanthrone 781.
Alkoxy-violanthrone 781.
Alkyl-acylamino-violanthrone 780.
Alkylamino-anthrachinone, Darstellung 416—419, 422—429.
— Eigenschaften 439, 440.
— Färbevermögen 443.
— Nitrosierung 435.
Alkyl-anthracene 34—38, 58—82, **154**, **163**, 168.
Alkyl-anthrachinone s. Anthrachinonhomologe.
Alkyl-anthrone 186, 187.
Alkyl-chlor-anthrone *(9-9-10)* 60.
Alkyl-dihydro-anthranole *(9-9,10-9)* 58, 59, 154, **168**, 192.
Alkyl-halogen-anthrone *(9-9-10)* 150, 151.
Alkyl-indanthrene 717, 718, 730, 732.
Alkyl-oxanthrone *(9-9,10)* 58, 59, **65**, 150, **162**, 163.
Aloe-Emodin 337, 360, **378**, 501.
Aloetinsäure 254, 284, 360, **378**.
Amino-äthyl-anthracen *(9-10)* 120.
Amino-alizarin *(3)* 32, 318, 358, 388, 443, 445, **446**, **462**, 630, 666, 671.
Amino-alizarin *(4)* 358, 443, 445, **446**, **462**, 666, 672, 702.
Amino-alizarinbordeaux *(3)* 439, 445, 666, 667.
Amino-alizarinblau 668, 671.
Amino-alizarin-sulfosäure *(3-6* bzw. *7)* 666, 668.
Amino-anilino-anthrachinon *(2'-1)* 421, 422.
Amino-anthanthrahydrochinon 739.
Amino-anthanthron 739.
Amino-anthracen *(1)* 118, 120.
Amino-anthracen *(2)* 118, **120**, 121, 715.
Amino-anthracen *(9)* 117, 118, 119, **120**.
Amino-anthracene 117—121.
Amino-anthrachinon *(1)*, Abbau 255, 533.
— Alkylierung 417.
— als Zwischenprodukt 32, 463, 468, 494, 644, 645, 650, 651, 664, 668, 674, 677, 678.
— Bildung 410, 415, 442, 443, 515.
— Bromierung 277, 279, **472**, 476.
— Chlorierung 255, 277, 317, 388, **472**, 533.
— Darstellung 411.
— Eigenschaften 461.
— Kalischmelze 715.
— Kondensation mit Glycerin 664.
— — zu Indanthren 715.
— Nitrierung 481, 482.
— Oxydation zum Azo-anthrachinon 510.
— — zum Nitroso-anthrachinon 505.
— Synthese 407.
Amino-anthrachinon *(2)*, Abbau 255, 533.

Amino-antrachinon, Acetylierung 429.
— als Zwischenprodukt 32, 460, 467, 468, 561, 647, 665, 711—715, 745, 746, 764, 785.
— Bildung 515.
— Bromierung 277, 279, **473**, 475.
— chinoide Form 429, 432, 714.
— Chlorierung 255, 473, 533.
— Darstellung 411, 412.
— Eigenschaften 461.
— Einwirkung von Phosgen 431, 432, 460.
— Farbe 22.
— Kalischmelze 350, 711—714, 745, 746.
— Kondensationen 418, 419, 425, 561, 635, 665.
— — mit Glycerin 665.
— Nitrierung 282, 483, 484.
— Oxydation 510, 714, 715, 747.
— Sulfierung 437.
— Synthese 407.
— Überführung in Flavanthren 764.
— — in Indanthren 711—715.
— — in Nitro-anthrachinon 282, 283.
Amino-anthrachinon-acridone 680.
Amino-anthrachinon-aldehyd *(1-2)* 486.
Amino-anthrachinon-aldehyd-hydrazon *(1-2)* 488, 633.
Amino-anthrachinon-carbonsäure *(1-2)*, als Zwischenprodukt 430, 500, 501, 676.
— Bildung 411, 493, 499, 500.
— Darstellung 287, 288, 494, 499, 500.
— Diazotierung 501.
— Eigenschaften 504.
— Kernsynthese 407, 499.
— Verwendung zu Acylierungen 430, 500.
Amino-anthrachinon-carbonsäure *(1-6)* 494, 500.
Amino-anthrachinon-carbonsäure *(2-1)* 504.
Amino-anthrachinon-carbonsäure *(2-3)* 407, 416, 499, 500, **504**.
Amino-anthrachinon-chinoline 665, 671.
Amino-anthrachinone, Acylierung 421, 429 bis 435.
— Addition von Alkylenoxyden 417.
— — von Chinonen 421.
— Alkylierung 416—419.
— als Zwischenprodukte 406, 516, 636, 711—716, 785.
— Arylierung 419—422, 674.
— Borylierung 435.
— Bromierung 471—473.
— Chlorierung 317, 470—473, 533.
— Darstellung 406—415, 516.
— Diazotierung 507, 516.
— Eigenschaften 439, 461.
— Färbevermögen 443.
— Hydroxylierung 437.
— Kondensation mit Aldehyden 487.
— — mit Nitroverbindungen 664.
— Nitrierung 435, 480—484.
Amino-anthrachinone, Oxydation zu Nitroso-anthrachinonen 504, 505, 516.
— Reduktion 117.
— Sulfhydrierung 520.
— Sulfierung 436, 437.
— Überführung in Halogen-anthrachinone 276, 277.
— — in Imidazole 636—640.
— — in Oxy-anthrachinone 316—318.
Amino-anthrachinon-sulfosäure *(1-2)* 463.
Amino-anthrachinon-sulfosäure *(1-5)* 463.
Amino-anthrachinon-sulfosäure *(1-6)* 402, 463.
Amino-anthrachinon-sulfosäure *(1-7)* 463.
Amino-anthrachinon-sulfosäure *(1-8)* 463.
Amino-anthrachinon-sulfosäure *(2-3)* 463.
Amino-anthrachinon-sulfosäuren **436**, 437, 439, **463**, 715, 718.
Amino-anthrachinon-thioxanthone 691.
Amino-anthrachinonyl-mercaptan *(2-1)* 704, 706, 713, 716, 717.
Amino-anthrachinonyl-mercaptane 634, 635, 704, 706, 716.
Amino-anthrachinonyl-phenyl-sulfid *(1-4)* 524.
Amino-anthranole s. Amino-anthrone.
Amino-anthrapurpurin *(3)* 388, 667.
Amino-anthrapurpurin *(4)* 666, 667.
Amino-anthrole **117**, 118, 119, 225, 227.
Amino-anthrone 191.
Amino-azo-anthracen *(4-1,1')* 120, 121.
Amino-benzanthrachinon *(1-2,3)* 597.
Amino-benzanthrachinon *(3-1,2)* 590, 771.
Amino-benzanthrachinon *(Bz-1-1,2)* 590, 617.
Amino-benzanthrachinon-sulfosäuren *(lin.)* 598.
Amino-benzanthron *(2)* 576.
Amino-benzanthron *(6)* 570.
Amino-benzanthrone 566, 567, 576, 780.
Amino-benzanthron-sulfosäuren 567.
Amino-benzanthronyl-mercaptan *(6,Bz-1)* 570.
Aminobenzanthronyl-methyl-sulfid 576.
Amino-benzoylamino-anthrachinon *(1-2)* 636.
Amino-benzoyl-anthrachinon *(2-3)* 491, 557.
Amino-benzoyl-*o*-benzoesäure 235, 246, 407, 433.
Amino-brom-alizarin *(3-4)* 318.
Amino-chinizarin *(2)* 515.
Amino-chinizarin *(6)* 232.
Amino-chrysazin *(3)* 462.
Amino-chrysazin *(4)* 462.
Amino-dianthrachinonyle 539, 542, 543.
Amino-dianthrachinonyl-sulfid *(2-1,1')* 705.
Amino-dianthrimid *(1-2,1')* 712.
Amino-dihydro-anthracen *(2-9,10)* 120, 140, 141.

Amino-dihydro-anthracen *(9-9,10)* 119, 120, 141.
Amino-dioxy-dianthrimid *(2-4,1'-1,2')* 465.
Amino-diphenyl-anthron 159, 163.
Amino-flavopurpurin *(3)* 388, 667, 672.
Amino-flavopurpurin *(4)* 666, 667.
Amino-halogen-arylamino-anthrachinone *(1-2-4)* 294.
Amino-indanthren *(4)* 728.
Amino-indanthrene 720, 728, 729, 730.
Amino-isothiazolo-anthron *(2-1,9)* 622.
Amino-isothiazolo-anthron *(4-1,9)* 622.
Amino-isothiazolo-anthron *(5-1,9)* 622.
Amino-isoviolanthron 780, 783.
Amino-methoxy-anthrachinon *(1-4)* 468.
Amino-methyl-anthrachinon *(1-2)* 288, 454, 486, 495, 499, 632, 635, 786.
Amino-methyl-benzanthrachinon *(Bz-3,Bz-4-1,2)* 590.
Amino-okthracen *(1)* 141, 142.
Amino-oxazolo-anthrachinone 632,
Amino-oxy-anthracen *(1-2)* 120, 225.
Amino-oxy-anthracen *(1-4)* 120, 227.
Amino-oxy-anthracen *(2-1)* 225, 414, 462.
Amino-oxy-anthrachinon *(1-2)* 349, 462.
Amino-oxy-anthrachinon *(1-4)*, Acylierung 430.
— als Zwischenprodukt 437.
— Bildung 515, 620.
— Diazotierung 348, 508.
— Eigenschaften 462.
— Überführung in Chinizarin 317.
Amino-oxy-anthrachinon *(1-5)* 462.
Amino-oxy-anthrachinon *(1-8)* 348, 414, 462.
Amino-oxy-anthrachinon *(2-1)* 310, 317, 508, 515, 714.
Amino-oxy-anthrachinon *(3-1)* 462.
Amino-oxy-anthrachinon-imid *(2-1)* 414, 462.
Amino-oxy-anthrachinone, Bildung 410, 415, 536, 620, 632.
— Bromierung 471.
— Chlorierung 533.
— Darstellung 335, 410, **437—439**, 506.
— Eigenschaften 462.
— Färbevermögen 443, 444, 671.
— Oxydation zu Chinonimiden 318.
— Sulfierung 436, 437.
— Überführung in Oxazole 630.
— — in Oxy-anthrachinone 335, 348.
— — in Oxy-pyridino-anthrachinone 665, 666.
Amino-oxy-anthrachinon-sulfosäuren 666.
Amino-oxy-anthrahydrochinon *(2-1)* 714.
Amino-oxy-benzanthrachinon *(1-4-2,3)* 598.
Amino-oxy-benzanthrachinon *(5 od. 8-1-2,3)* 598.
Amino-oxy-methyl-anthrachinon 374.
Amino-oxy-pyridino-anthrachinone 668.
Amino-perylenchinon 580, 582.
Amino-phthalanhydrid *(4)* 232.
Amino-phthaloyl-acridon *(2-3,4)* 683, 687.
Amino-phthaloyl-phenthiazin *(2-5,6)* 706.
Amino-phthaloyl-thioxanthon *(2-3,4)* 692.
Amino-purpuroxanthin *(4)* 462, 631.
Amino-pyranthron 755.
Amino-pyridino-anthrachinon *(5-1,2)* 665, 671.
Amino-pyridono-anthron *(4-1,9)* 647.
Amino-pyrimidino-anthron *(4-1,9)* 650.
Amino-pyrono-anthron *(5-1,9)* 643.
Amino-tetraphenyl-dihydro-anthracen 168, 169.
Amino-violanthron 780, 783, 784.
Amino-xyloyl-anthrachinon *(1-2)* 557.
Amyl-anthron *(9)* 155.
Anilino-anthrachinon *(1)* 424, 659, 661.
Anilino-anthrachinon *(2)* 676.
Anilino-anthrachinon-anil *(2-1,4-4)* 531.
Anilino-anthrachinon-carbonsäure *(1-2)* 659, 660, 674.
Anilino-anthranol *(9-10)* 200, 260.
Anilino-anthron *(9)* 200, 260.
Anilino-brom-oxy-anthrachinon *(1-3-4)* 424.
Anilino-chinizarin *(2)* 338, 425.
Anilino-chinizarin *(5)* 427.
Anilino-indanthren *(4)* 720, 729.
Anilino-methyl-anthrachinon *(1-2)* 673.
Anilino-oxy-anthrachinon *(1-4)* 338, 444.
Anilino-oxy-benzanthrachinon *(1-4-2,3)* 598.
Anilino-purpuroxanthin *(4)* 700, 702.
Anisol 243, 244, 306, 378.
Anthanthron 565, 732, 734, **736**, 739.
Anthrabordeaux R 468.
Anthracen, Acylierung 47, 240, 556, 558, 559.
— Bestimmung 4, 47—49.
— Carboxylierung 46, 121, 122.
— Dimerisation 42.
— Eigenschaften 41.
— Entdeckung 1, 4.
— Gewinnung 39.
— Halogenierung 43, 83—88.
— Hydrierung 44, 45, 50—58, 181.
— Kondensation m. Dialkylmalonylchloriden 556, 559.
— — m. Glycerin 562.
— — m. Malonylchlorid 559.
— — m. Oxalylchlorid 558, 559.
— Konstitution 11, 12.
— Nitrierung 44, 97—102.
— Oxydation 39, 45, 46, 147, 148, 181, **209—213**.
— Reinigung 39—41.
— Schwefelung 46, 785.
— Sulfierung 44, 108—111.
— Synthese 1, 4, 34—38.
— Verhalten 42—47.

Anthracen-aldehyd-carbonsäure *(9-10)* 123, 559.
Anthracenbenzologe 583—613, 786—791.
Anthracenblau SWX 3, 32, 315, 367, 404, **405.**
Anthracenblau WG, WB, WGG 372.
Anthracenblau WR **367**, 372, 373, 395, 534.
Anthracenblauchinon 534.
Anthracenbraun s. Anthragallol.
Anthracen-carbonsäure *(1)* **124**, 125, 290, 559.
Anthracen-carbonsäure *(2)* **124**, 125, 142, 290.
Anthracen-carbonsäure *(9)* 123, 124, 125.
Anthracen-carbonsäuren 121—125, 491, 495.
Anthracen-carbonsäurenitrile 123.
Anthracen-dibromid *(9,10)* 43, 86, **90**, 92, 94, 118.
Anthracen-dicarbonsäure *(1,3)* 124.
Anthracen-dicarbonsäure *(1,4)* 124.
Anthracen-dicarbonsäure *(1,9)* 123, 124, 771.
Anthracen-dicarbonsäure *(2,3)* 124.
Anthracendicarbonsäureanhydrid *(9,10)* 559.
Anthracen-dichlorid *(9,10)* 43, 83, 85, 89, **90.**
Anthracen-dihydrid s. Dihydro-anthracen.
Anthracen-diphenyldithioäther *(9,10)* 130, 132.
Anthracen-disulfosäure *(1,5)* 44, 110, **111.**
Anthracen-disulfosäure *(1,8)* 44, 100, **111.**
Anthracen-dithiochlorid s. Anthranyl-dithiochlorid.
Anthracendunkelblau 372.
Anthracen-halogenide 5, 43, 83—95.
Anthracen-hydride s. Hydro-anthracene.
Anthracenhomologe 34—38, 491.
Anthracen-ketimide 127.
Anthracen-ketone 125—128.
Anthracen-nitril s. Cyan-anthracen.
Anthracen-nitrile 123.
Anthracenöl 39.
Anthracen-oktahydrid s. Okthracen.
Anthracen-ozonid 42.
Anthracen-sulfinsäure *(2)* 112.
Anthracen-sulfochlorid *(2)* 111.
Anthracen-sulfosäure *(1)* 110, 111.
Anthracen-sulfosäure *(2)* 44, 110.
Anthracen-sulfosäuren 44, 108—112, 275, 293, 299.
Anthracen-tetrahydrid s. Tetrahydro-anthracen.
Anthrachinolin *(α)* 790, 791.
Anthrachinolin *(β)* 664, 665, 670, 790, **791.**
Anthrachinon *(1,2)* 5, 119, **225**, **226**, 262, 531, 540, 716, 787.
Anthrachinon *(1,4)* 5, 119, 208, 215, **227**, 262.
Anthrachinon *(9,10)*, Abbau 216, **252**, 254, 255.
— Additionsverbindungen 215.
— als Ausgangsmaterial 32.
— Bildung 97, 160, 177, 178, 180, 181, 202, 229, 248, 300, 333, 334.
— chemisches Verhalten 215—224.
— chinoide Natur 208, 580, 789.
— Darstellung 1, 209—213, 237, 238.
— Einwirkung Grignardscher Lösungen 59, 170.
— Entgiftung 294—297.
— Gewinnung aus Anthracen 209—213.
— Grignardierung 217, 218.
— Halogenierung 222, 223, 254, 255, **274**, **275.**
— Hitzezersetzung 214.
— Hydroxylierung 223, 224, 321, **325**, **326**, **330**, 350.
— Kondensationen 215—217, 259, 261, 422, 560, 562.
— Nachweis 224.
— Nitrierung 4, 5, 223.
— physik. Eigenschaften 215, 262.
— quantit. Bestimmung 225.
— Reduktion 5, 52, **143**, **146**, **147**, **148**, 165, 166, 167, 173, **181**, 206, **218**—**222**, 263.
— Reinigung 214.
— Sulfierung 2, 5, 223, 224, 290—**297**, **351**, **352.**
— Synthese 213, **237**, 238, 250.
— zum Nachweis v. Anthracen 48.
Anthrachinon-acridon *(1,2)* s. Phthaloyl-acridon *(1,2)*.
Anthrachinon-acridon *(2,1)* s. Phthaloyl-acridon *(3,4)*.
Anthrachinon-acridone, Darstellung 672 bis 680.
— Eigenschaften 681.
— Entdeckung 5.
— Farbe 682—684.
— Färbevermögen 682.
— Halogenierung 680.
— Reinigung 681, 682.
— Überführung in Chloride 681.
— — in Imide 681.
Anthrachinon-acridon-sulfosäuren 680.
Anthrachinon-aldehyd *(2)* 486, 487.
Anthrachinon-aldehyd-hydrazon *(2)* 488.
Anthrachinon-aldehyde 485—488.
Anthrachinon-anil 200, 260, 262.
Anthrachinon-anthranol-azin *(1,2,2',1')* 726, 729.
Anthrachinon-anthrazin *(1,2,2',1')* 716, 726, **729.**
Anthrachinon-anthrazin *(2,3,1',2')* 728.
Anthrachinon-anthron-azin *(1,2,2',1')* 724.
Anthrachinon-azhydrin 721, 726, **729.**
Anthrachinon-azide 439, 626.

Anthrachinon-azin *(1,2,1',2')* 553, 718, 719, 720.
Anthrachinon-azin *(1,2,2',1')*, Abbau 722.
— Autoreduktion 721.
— Darstellung 721, 726.
— Farbe und Konstitution 23, 25, 727.
— Reduktion 721, 726.
— Systematisches 553.
Anthrachinon-azo-pyrazolone 510.
Anthrachinon-benzoyl-phenyl-hydrazon 262.
Anthrachinon-bis-acridon *(2,1,6,5)* 554, 685, 687, 688, **689**, 692.
Anthrachinon-bis-acridone 554, 683—688.
Anthrachinon-bis-diazoniumsulfat *(1,3)* 507.
Anthrachinon-bis-diazoniumsulfat *(1,5)* 507.
Anthrachinon-bis-diazoniumsulfat *(1,8)* 507.
Anthrachinon-bis-diphenyl-methid 217, 261.
Anthrachinon-bis-thioxanthon *(2,1,6,5)* 555, 692.
Anthrachinonblau SR 32, 477.
Anthrachinonblaugrün 455.
Anthrachinon-carbazole 623—629.
Anthrachinon-carbonsäure *(1)* 246, 491, 492, 494, **497**, 560, 566, 574, 649.
Anthrachinon-carbonsäure *(2)*, Amidbildung 430, 496.
— Bildung 74, 271, 492.
— Darstellung 245, 491, 492.
— Eigenschaften 497.
— Hydroxylierung 502.
— Nitrierung 498.
— Sulfierung 501.
— Synthese 245, 491.
Anthrachinon-carbonsäureamide 430, 496.
Anthrachinon-carbonsäurechlorid *(2)* 496.
Anthrachinon-carbonsäurechloride 488, 496, 649.
Anthrachinon-carbonsäuren 123, 125, 487, 491—497, 637.
Anthrachinon-carbonsäurenitril *(1)* 494.
Anthrachinon-chinolin *(1,2)* 552, 663, 664, 669, **707**.
Anthrachinon-chinolin *(2,1)* 552, 561, 663, 665, **707**.
Anthrachinon-chinolin *(2,3)* 552, 663, 664, 669, **707**.
Anthrachinon-chinoline, Abbau 670.
— Darstellung 664—668.
— Eigenschaften 669—671, 707.
— Entdeckung 4, 671.
— Färbevermögen 670, 671.
— Hydroxylierung 666, 667, 672.
— Nitrierung 665.
Anthrachinon-diäthylacetal 103.
Anthrachinon-dianil 259, 262.
Anthrachinon-diazo-hydroxylamide 514.
Anthrachinon-diazonium-chlorid *(1)* 494, 507.
Anthrachinon-diazoniumchlorid *(2)* 507.
Anthrachinon-diazoniumhydrate 508.
Anthrachinon-diazoniumperbromide 514.
Anthrachinon-diazoniumrhodanide 520.
Anthrachinon-diazoniumsalze, Darstellung 507.
— Kuppelung mit Phenolen, Aminen usw. 509, 510.
— Oxydation 434, 435, 507, 508.
— Reduktion 508, 512.
— Überführung in Amino-anthrachinone 415, 510.
— — in Amino-oxy-anthrachinone 438, 510.
— — in Anthrimide 464.
— — in Arsinsäuren 509, 529.
— — in Azide 514.
— — in Cyan-anthrachinone 491, 494, **509**.
— — in Dianthrachinonyle 276, 509, 537, **538**.
— — in Halogen-anthrachinone 276, 509.
— — in Mercaptane 521.
— — in Nitramine 434, 435, 507, 508.
— — in Nitro-anthrachinone 282, 509.
— — in Oxy-anthrachinone 316, 333, **508**, 510.
— — in Rhodan-anthrachinone 509.
— Verkochen (Reduktion) 333, 508.
Anthrachinon-diazoniumsulfat *(1)* 507, 529.
Anthrachinon-diazo-sulfosäuren 508, 512.
Anthrachinon-dicarbonsäure *(1,2)* 241, 492, 493, **497**, 612.
Anthrachinon-dicarbonsäure *(1,3)* 497.
Anthrachinon-dicarbonsäure *(1,4)* 497.
Anthrachinon-dicarbonsäure *(1,6 od. 1,7)* 497.
Anthrachinon-dicarbonsäure *(2,3)* 241, 492, 493, **497**, 596, 612.
Anthrachinon-dicarbonsäure *(2,6)* 76, 497.
Anthrachinon-dicarbonsäureanhydrid *(1,2)* 608.
Anthrachinon-dicarbonsäureanhydrid *(2,3)* 495, 496, 604.
Anthrachinon-dicarbonsäureimid *(2,3)* 496.
Anthrachinon-dibromid s. Dibrom-anthron *(9,9)*.
Anthrachinon-dichlorid s. Dichlor-anthron *(9,9)*.
Anthrachinon-dimethylacetal 102, 261, 262.
Anthrachinon-dimethylamino-anil 260, 262.
Anthrachinon-disulfosäure *(1-2)* 294.
Anthrachinon-disulfosäure *(1,5)*, als Zwischenprodukt 452.
— Darstellung 291, 292.
— Eigenschaften 300.

Anthrachinon-disulfosäure *(1,5)*, Kalkschmelze 360.
— Oxydationsschmelze 363.
Anthrachinon-disulfosäure *(1,6)* 291, 292, **300**, 363.
Anthrachinon-disulfosäure *(1,7)* 291, 292, **300**.
Anthrachinon-disulfosäure *(1,8)*, Darstellung 291, 292.
— Eigenschaften 300.
— Kalkschmelze 360.
Anthrachinon-disulfosäure *(2,6)*, Abbau 253.
— Alkalischmelze 307, 319, **320**, **354**, 363, 401, 402.
— Darstellung 291, 292, 352.
— Desulfierung 298.
— Eigenschaften 300.
— Nitrierung 297, 298.
— Photochlorierung 275.
— Sulfierung 293.
— Trennung v. d. 2,7-Säure 353.
— Überführung in das Amin 461.
Anthrachinon-disulfosäure *(2,7)*, Abbau 253.
— Alkalischmelze 307, 319, **320**, 352, 402.
— Darstellung 291, 292, 352.
— Desulfierung 298.
— Eigenschaften 300.
— Nitrierung 298.
— Sulfierung 293.
— Trennung v. d. 2,6-Säure 353.
Anthrachinon-disulfosäure ($\alpha$) s. Anthrachinon-disulfosäure *(2,6)*.
Anthrachinon-disulfosäure ($\beta$) s. Anthrachinon-disulfosäure *(2,7)*.
Anthrachinongrün GX 477, 478.
Anthrachinonhomologe 69, 266—269, 286, 485, 486, 491, 492, 494.
Anthrachinon-hydride 263—265.
Anthrachinon-hydroazine, Darstellung 708 bis 721.
— Eigenschaften 725—730.
— Halogenierung 718—720.
— Hydroxylierung 721.
— Nitrierung 721.
— Sulfierung 718.
Anthrachinon-imidazole 636—641.
Anthrachinon-imid-dimethylaminoanil 202, 260, 262.
Anthrachinon-imid-phenylhydrazon 202.
Anthrachinon-indigos 627, 628, 629.
Anthrachinon-isodiazotate 507, 508.
Anthrachinon-isoxazole 632, 633.
Anthrachinon-ketone 488—491, 648, 649, 673, 680, 690, 691.
Anthrachinon-methyläthylacetal 103.
Anthrachinon-methid 152, 260, 262.
Anthrachinon-methylphenylhydrazon 203, 262.
Anthrachinon-naphthylimid 262.
Anthrachinon-oxazin *(1(N),2,1'(N),2')* 554, 700, 701.
Anthrachinon-oxazine 700—703.
Anthrachinon-oxazole 629—632.
Anthrachinon-oxim *(1,2-1)* 226, 262.
Anthrachinon-oxim *(1,2-2)* 226, 262.
Anthrachinon-oxim *(1,4-1)* 227, 262.
Anthrachinon-oxim *(9,10-9)* 102, 103, **104**, 150, 203, 216, 258, **262**.
Anthrachinon-oxim-carbonsäure *(9,10-9-1)* 652.
Anthrachinon-oxim-dimethylacetal 103, 104, 261, **262**.
Anthrachinon-phenylhydrazon 202, 216, 259, **262**.
Anthrachinon-phenylimidazol 430.
Anthrachinon-schwefelamide 621.
Anthrachinon-schwefelbromid *(1)* 516.
Anthrachinon-schwefelchlorid 614.
Anthrachinon-schwefelhalogenide 517, 518, 528, 614.
Anthrachinon-sulfamide 301, 623.
Anthrachinon-sulfanilide 300, 301.
Anthrachinon-sulfensäure *(1)* 22, 519.
Anthrachinon-sulfensäure *(2)* 520, 528.
Anthrachinon-sulfensäureanhydrid *(2)* 519, 520.
Anthrachinon-sulfensäuren 516—520, 527, 528.
Anthrachinon-sulfinsäure *(1)* 22, 516, 519, 528.
Anthrachinon-sulfinsäure *(2)* 517, 528.
Anthrachinon-sulfinsäuren **516**, 517, 518, 527, 528.
Anthrachinon-sulfochlorid *(1)* 623, 650.
Anthrachinon-sulfochlorid *(2)* 299, 300, 301.
Anthrachinon-sulfochloride 300—302, 516, 521, 527, 650.
Anthrachinon-sulfosäure *(1)*, als Zwischenprodukt 32, 348, 411.
— Bildung 290, 291, 516.
— Darstellung 291, 292.
— Eigenschaften 300.
— Hydroxylierung 400, 402, 404.
— Kalkschmelze 348.
— Spaltung 252.
— Umlagerung 292.
Anthrachinon-sulfosäure *(2)*, als Zwischenprodukt 32, 307, 318, 319, 349, 411.
— Bildung 238, 291.
— Chlorierung 298.
— Darstellung 290, 292, 351.
— Desulfierung 298.
— Eigenschaften 300.
— Hydroxylierung 404, 422.
— Kalkschmelze 349.
— Nitrierung 297.
— Sulfierung 291.

Anthrachinon-sulfosäure *(2)*, Überführung in Alizarin 319, 350, 352.
— — in Amino-anthrachinon 411, 412.
— — in Arylamino-anthrachinone 423.
Anthrachinon-sulfosäuren, Abbau 232, 307.
— Alkalischmelze 111, 232, 354, 355.
— als Ausgangsmaterial 32, 307, 318, 319, 348, 349, 411, 680.
— Analyse 355.
— Darstellung 289—297.
— Desulfierung 298, 299.
— Eigenschaften 297—302.
— Erdalkalischmelze 296, 299.
— Halogenierung 300.
— Hydroxylierung 297.
— Nachweis 297, 301, 440.
— Nitrierung 297.
— Photochlorierung 275.
— Reduktion 108, 299.
— Sulfierung 297.
— Trennung 297, 301, 352, **353.**
— Überführung in Alkyl- und Arylamino-anthrachinone 423.
— — in Amino-anthrachinone 299.
— — in Halogen-anthrachinone 275, 288, 300.
— — in Mercaptane 300, 520.
— — in Methoxy-anthrachinone 299.
— — in Nitrile 491.
— — in Oxy-anthrachinone 299, 306—308.
— — in Thioäther 525.
— Umlagerung 292, 296.
Anthrachinon-thiazin *(lin.)* 554, 703.
Anthrachinon-thiazin *(1,2(S),1',2'(S))* 554.
Anthrachinon-thiazin *(1(S),2,1'(S),2')* 554, 704.
Anthrachinon-sulfoxylsäuren s. Anthrachinon-sulfensäuren.
Anthrachinon-tetracarbonsäure *(1,3,5,7)* 219, 497.
Anthrachinon-tetrachlorid 43, 83, 84, 259, 261, **262.**
Anthrachinon-tetramethylacetal 261, 262.
Anthrachinon-thiazine 703—707.
Anthrachinon-thiazole 633—636.
Anthrachinon-thioxanthon *(1,2)* s. Phthaloyl-thioxanthon *(1,2)*.
Anthrachinon-thioxanthon *(2,1)* s. Phthaloyl-thioxanthon *(3,4)*.
Anthrachinon-thioxanthone 689—693.
Anthrachinon-tricarbonsäure *(1,2,4)* 497.
Anthrachinon-tricarbonsäure *(1,3,6)* 497.
Anthrachinonviolett 452.
Anthrachinon-xanthon *(2,1)* s. Phthaloyl-xanthon *3,4)*.
Anthrachinon-xanthon *(lin.)* s. Phthaloyl-xanthon *(2,3)*.
Anthrachinon-xanthone 693—696.
Anthrachinonyl-acrylsäure *(2)* 488, 495.
Anthrachinonyl-äthyl-sulfid *(1)* 528.
Anthrachinonyl-alkyl-sulfoxyde 519.
Anthrachinonylamino-anthrachinone s. Anthrimide.
Anthrachinonylamino-benzaldehyd 669, 681.
Anthrachinonylamino-benzanthron 567.
Anthrachinonyl-amino-isoviolanthrone 780.
Anthrachinonylamino-chlor-chinizarin *(5-6)* 466.
Anthrachinonylamino-fluorenone 660.
Anthrachinonylamino-phenanthrenchinone 660.
Anthrachinonylamino-pyridazono-anthrone 650.
Anthrachinonyl-anthranilsäuren 425, 674, 680.
Anthrachinonyl-arsinoxyd *(1)* 530.
Anthrachinonyl-arsinsäure *(1)* 530.
Anthrachinonyl-arsinsäure *(2)* 530.
Anthrachinonyl-arsinsäuren 529, 530.
Anthrachinonyl-aryl-glycine 615, 616.
Anthrachinonyl-azide 514, 515.
Anthrachinonyl-benzimidchlorid *(2)* 418, 419.
Anthrachinonyl-benzothiazole 488.
Anthrachinonyl-benzoyl-benzoesäure 239.
Anthrachinonyl-carbinole 337.
Anthrachinonyl-dioxyphenyl-sulfon 517.
Anthrachinonyl-disulfide 522, **523**, 527, 528, 529.
Anthrachinonyl-disulfide 517, 537, 538.
Anthrachinonylen-dimercaptan *(1,4)* 522.
Anthrachinonylen-dimercaptane s. Dimercapto-anthrachinone.
Anthrachinonylen-methyl-pyridono-anthron 647, 648.
Anthrachinonyl-glycin *(2)* 418.
Anthrachinonyl-harnstoff *(1)* 651.
Anthrachinonyl-harnstoff s. Di-anthrachinonyl-harnstoff.
Anthrachinonyl-harnstoffchlorid *(2)* 431, 432, 460.
Anthrachinonyl-harnstoffe 5, 431—433, 445.
Anthrachinonyl-hydrazine 487, 511—513, 516, 517, 618.
Anthrachinonyl-hydrazin-sulfosäuren 512, 618.
Anthrachinonyl-hydroxylamine 5, 409, 506.
Anthrachinonyl-imidazole 547, 640.
Anthrachinonyl-imidazolino-anthrachinon 639
Anthrachinonyl-imidazolo-anthrachinone 640.
Anthrachinonyl-isatine 676.
Anthrachinonyl-isoamyl-thioäther *(1)* 526.
Anthrachinonyl-isocyanat *(2)* 432.
Anthrachinonyl-mercaptan *(1)* 521, 522, **528**, 690, 699, 704.

Anthrachinonyl-mercaptane, Alkylierung und Arylierung 524, 525, 527, 689, 690.
— Darstellung 520, 521, 527.
— Eigenschaften 522, 528.
— Färbevermögen 522.
— Kondensation mit Oxy-anthrachinonen 699.
— Oxydation zu Disulfiden 523, 527.
— — zu Sulfosäuren 294.
— Überführung in Dianthrachinonyle 538.
— — in Schwefelhalogenide 517, 527.
Anthrachinonyl-mercaptan-carbonsäuren 689.
Anthrachinonyl-methyl-benzimidazol 422.
Anthrachinonyl-methyl-pyrazolon 513.
Anthrachinonyl-methyl-sulfid *(1)* 528.
Anthrachinonyl-methyl-sulfid *(2)* 528.
Anthrachinonyl-methyl-sulfon *(1)* 528.
Anthrachinonyl-methyl-sulfon *(2)* 528.
Anthrachinonyl-methyl-sulfoxyd *(1)* 528.
Anthrachinonyl-naphthyl-keton *(2-1)* 491, 564, 604.
Anthrachinonyl-phenyl-keton s. Benzoyl-anthrachinon.
Anthrachinonyl-phenyl-sulfid *(1)* 525, 528, 658.
Anthrachinonyl-pyrazolone 547.
Anthrachinonyl-safranine 421.
Anthrachinonyl-sulfide 523—528.
Anthrachinonyl-sulfone 301, 517, 526—528.
Anthrachinonyl-sulfoxyde 526—528.
Anthrachinonyl-tetramethyl-diamino-diphenylmethan 487.
Anthrachinonyl-thiazole 547.
Anthrachinonyl-thioäther 523—528.
Anthrachinonyl-thioglycolsäuren 525, 614.
Anthrachinonyl-thioharnstoffchlorid *(2)* 433.
Anthrachinonyl-thioharnstoffe 433.
Anthrachinonyl-triazole 510, 511, 547.
Anthrachinonyl-urethan *(1)* 481, 482, 485.
Anthrachinonyl-urethan *(2)* 432, 483, 484, 485.
Anthrachinonyl-urethane 432, 480—484.
Anthrachinonyl-xylyl-ketoxim 616.
Anthrachryson, als Zwischenprodukt 366, 450, 451.
— Eigenschaften 370, 371.
— Färbevermögen 366, 371.
— Hydroxylierung 325, 329.
— Kondensation m. Formaldehyd 336.
— Nitrierung 394.
— Sulfierung 404.
— Synthese 250, 304, 305, 366.
Anthracylene 70, 78, 146, 219.
Anthradaphnetin 642, 663.
Anthradichinon *(1,2,9,10)* 208, **227**, 228, 532.
Anthradichinon *(1,4,9,10)* 208, **227**, 228, 387, 532, 535.
Anthrachryson-disulfosäure *(2,6)* 388, 401, **404**, 405, 450.
Anthracumarin 230, 642.
Anthradichinon *(2,3,9,10)* 208, 227, 532.
Anthradichinonderivate 324, 439, 532 bis 536.
Anthraflavin-disulfosäure *(3,7)* 398, 457.
Anthraflavinsäure, Abbau 253.
— Abtrennung aus Gelbstichschmelzen 361.
— als Zwischenprodukt 361, 363, 449, 457.
— Chlorierung 385.
— Darstellung 307, 308, 354, **361**.
— Eigenschaften 368, 369.
— Färbevermögen 361.
— Hydroxylierung 321, **328**, 331, 363.
— Nitrierung 394.
— Schwefelsäureester 344.
— Sulfierung 398.
— Synthese 4, 229, 251, **304**, 361.
Anthraflavinsäure-hexachlorid 385.
Anthraflavon 3, 5, 269—272.
Anthraflavon-dibromid 271, 272.
Anthrafuchson 64, **151**, 152, 159.
Anthragallol, Abbau 256.
— Bildung 317.
— Borylierung 343.
— Bromierung 385.
— chinoide Formel 339, 341.
— Chlorierung 385.
— Darstellung 362.
— Eigenschaften 368, 369.
— Färbevermögen 338, 339, **362**, 369.
— Hydroxylierung 328, 330.
— Nitrierung 394.
— Reduktion 189, 332.
— Synthese 4, 230, 251, 304, 305, 306, **362**.
Anthragallol-dimethyläther 362.
Anthragallol-methyläther *(3)* 346.
Anthragallol-sulfosäure *(4)* 294, 397.
Anthraglucosid-Drogen 372.
Anthragrün B 784.
Anthrahydrochinon, Alkylierung 166.
— als Sauerstoffüberträger 222.
— als Wasserstoffüberträger 222.
— als Zwischenprodukt 221, 222.
— Bildung 165, 222.
— Darstellung 164, 165.
— Disproportionierung 166, 167, 179.
— Eigenschaften 164, 165, 166, 167.
— Entdeckung 4, 164.
— Ketisierung 201.
— Systematisches 145.
— Valenzverteilung 205.
— zur Reinigung v. Anthrachinon 214.
Anthrahydrochinon-äthyläther 166.
Anthrahydrochinonderivate 183—186.
Anthrachydrochinon-diacetat 165, **167**, 201, 206, 262.
Anthrahydrochinon-dibenzoat 167.

Anthrahydrochinon-diäthyläther 166, 167.
Anthrahydrochinon-dimethyläther 166, 167.
Anthrahydrochinon-hydride 186.
Anthrahydrochinon-methyläther 166, 167.
Anthrahydrochinon-methyläther-acetat 167.
Anthrahydrochinon-methyläther-benzoat 167.
Anthrahydrochinon-sulfosäuren 184.
Anthramin *(1)* 118, 120.
Anthramin *(2)* 118, 120.
Anthramin *(9)* 117, 118, 119, **120**, 172, 175, 201, 260.
Anthramine 117—121, 461.
Anthranile 515, 620.
Anthranilsäure 674, 675, 689.
Anthranol, Alkylierung 160.
— Analogie zu Anthramin 119.
— Darstellung 159, 199.
— Eigenschaften 160, 161.
— Kuppelung 200, 259.
— Oxydation 172, **178**, **181**, 200, 205, 206.
— Übergang in Anthron 160, 199, 200.
— Valenzverteilung 205.
Anthranol-acetat 148, 161, 206.
Anthranolblau 152.
Anthranol-carbonsäuren s. Anthron-carbonsäuren.
Anthranol-sulfosäuren s. Anthron-sulfosäuren.
Anthranyl-acetat s. Anthranol-acetat.
Anthranyl-äthyläther 160, 161.
Anthranyl-anthracen *(9)* s. Dianthranyl.
Anthranyl-benzyläther 161.
Anthranyl-dithiochlorid 46, 84, 129, **132**.
Anthranyl-mercaptan 128, 131, 132.
Anthranyl-methyläther 98, 161, 188.
Anthranyl-methyl-thioäther 132.
Anthranyl-phenyl-keton s. Benzoyl-anthracen.
Anthranyl-piperidin 94, 95, 118, **120**.
Anthranyl-thioglykolsäure 128.
Anthranyl-thioschwefelsäure 129.
Anthraphenon s. Benzoyl-anthracen.
Anthrapinakolin 178, 181, 183.
Anthrapinakon 173, **177**, 178, 181, 183.
Anthrapolychinone 208, 227, 228, 532—536.
Anthrapolychinonimide 313—315, 534, 536, 700.
Anthrapurpurin, als Begleiter des Alizarins 351.
— Bildung 319, 400.
— Darstellung 320, 321, 328, 331, **352**, 364.
— Eigenschaften 370, 371.
— Färbevermögen 364, 371.
— Handelsnamen 364.
— Hydroxylierung 328, 331, 365.
— Lacke 361.
— Nitrierung 394.
Anthrapurpurin, Sulfierung 398.
— Synthese 4.
— Thionylierung 344.
Anthrapyridazone s. Pyridazono-anthrone.
Anthrapyridone s. Pyridono-anthrone.
Anthrapyrimidone s. Pyrimidono-anthrone.
Anthrarobin 191, 193.
Anthrarufin, Abbau 252, 253, 321.
— Acetylierung 342.
— als Zwischenprodukt 32, 361, 447, 448.
— Bildung 326.
— Borylierung 343.
— Bromierung 385.
— Chlorierung 384, 385, 388.
— Darstellung 296, 308, **360**.
— Eigenschaften 368, 369.
— Färbevermögen 360, 369.
— Hydroxylierung 321, 325, **327**, 330, 363.
— Nitrierung 393.
— Reduktion 113, 189.
— Sulfierung 398, 402.
— Synthese 4, 229, 251, 304, 360.
Anthrarufin-bisdiazoniumsulfat *(4,8)* 529.
Anthrarufin-di-phenyläther 655.
Anthrarufin-disulfosäure *(2,6)*, als Zwischenprodukt 448.
— Bromierung 388.
— Darstellung 398.
— Eigenschaften 402, 403.
— Kalischmelze 366, 400, 404.
— Nitrierung 447, 448.
Anthrarufin-tetrasulfosäure *(2,4,6,8)* 398, 402, 403.
Anthrathiol *(2)* s. Anthryl-mercaptan.
Anthrathiol *(9)* s. Anthranyl-mercaptan.
Anthratrichinon *(1,2,5,8,9,10)* 208, 228.
Anthratrichinon *(1,4,5,8,9,10)* 208, 228, 532.
Anthratrichinon-bisdiazid *(1,2,5,6,9,10-1,5)* 535.
Anthraumbelliferon 642, 663.
Anthrazin *(1,2,2',1')* 121, 715, 723, 724, 726, **729**, 730, 787, 790, 791.
Anthrimide, Darstellung 421, 463—466, 645.
— Entdeckung 5.
— Farbstoffcharakter 31, 445, 466—468.
— Kondensation zu Acridonen 673—675.
— — zu Azinen 712, 715.
— — zu Carbazolen 466, 625, 626.
— — zu Coeramidenen 660.
— — zu Oxazinen 700, 701.
— Nitrierung 464, 465.
— Nomenklatur 463.
Anthro-dianthron *(ms)* 734, 742, 745.
Anthroesäure s. Anthracen-carbonsäure.
Anthrol *(1)* s. Oxy-anthracen *(1)*.
Anthrol *(2)* s. Oxy-anthracen *(2)*.
Anthrole 111, 112—116, 117, 233.
Anthrol-sulfosäuren 112, 113.
Anthron, als Zwischenprodukt 32, 561, 562.
— Darstellung 139, **147**, 148, 181.

Anthron, Eigenschaften 148, 157.
— Einwirkung v. Ammoniak und Aminen 117, 118.
— — v. Grignard-Lösung 168.
— Enolisierung 148, 152, 159, 160, **199**, **200**.
— Entdeckung 4.
— Halogenierung 149.
— Hydrierung 139.
— Kondensationen 151—154, 260, 561, 562, 639.
— Nitrierung 105, 149.
— Oxydation 148, 181, 200.
— Reduktion 149, 174, 181.
— Valenzverteilung 205.
Anthron-azin *(1,2,2',1')* 723, 724, 725, 726, **729**.
Anthron-carbonsäure *(1)* 195, 249.
Anthron-carbonsäure *(2)* 142, 195, 249.
Anthron-carbonsäuren 191, 195.
Anthron-sulfosäuren 191.
Anthronyl-phenyl-propionsäureester 154.
Anthro-phenazin *(ang.)* 226, 787, 790, 791.
Anthroyl-benzoesäure *(9-2')* 127, 240.
Anthroylchlorid *(9)* 46, 121, 122.
Anthryl-dimethyl-sulfoniumhydroxyd 128,
Anthryl-mercaptan *(2)* 112, 128, 132.
Anthryl-tolyl-carbinol 490.
Ararobapulver 191, 375.
Armstrongs Anthracenformel 11, 12.
Aroyl-anthrachinone 146, 219, 792—794.
Aroyl-anthrahydrochinone *(1)* 794.
Aroyl-oxanthronyle 6, 146, 219, 490, 792 bis 796.
Arseno-anthrahydrochinon *(1,1')* 530.
Arylamino-anthrachinon-aldehyde 673, 678, 679.
Arylamino-anthrachinon-carbonsäuren 672 bis 676.
Arylamino-anthrachinone, Darstellung 419 bis 429, 476.
— Farbe 17—20.
— Färbevermögen 444.
— Kondensation zu Azinen 708—710.
— — zu Coeramidenen 659—661.
— Nitrosierung 435.
— Oxydation 421, 625.
— Schwefelung 706.
Arylamino-anthrachinon-thioxanthone 691.
Arylamino-anthrimide 466.
Arylamino-anthrone *(9,10)* 150.
Arylamino-cyan-anthrachinone 672, 677, 678.
Arylamino-indanthrene 730.
Arylamino-isoviolanthrone 780.
Arylamino-methyl-anthrachinone 672, 673.
Arylamino-oxy-anthrachinone 700.
Arylamino-pyridazono-anthrone 650.
Arylamino-pyridazono-anthron-sulfosäuren 650.
Arylamino-pyridono-anthrone 645.
Arylamino-pyridono-anthron-sulfosäuren 645.
Arylamino-thiazolo-anthrachinone 635.
Arylamino-violanthrone 780.
Aryl-anthracene 58—69.
Aryl-anthrachinonyl-ketoxime *(1)* 795.
Aryl-anthrone 186.
Aryl-halogen-anthrone *(9,9-10)* 150, 151.
Arylmercapto-anthrachinon-carbonsäuren 689, 690.
Aryl-oxanthrone *(9-9,10)* 150.
Aryl-oxy-hydrofurano-anthroxyle 6, 146, 219, 490, 792—796.
Aryl-pyrrolenino-anthrone *(C-1,9(N))* 616, 617, 796.
Aryl-pyrrolino-anthranol *(C-1,9(N))* 796.
Aryl-pyrrolino-anthranol-azyle 616, 617 793, **795**, 796.
Aryl-pyrrolo-anthron-carbonsäure 615, 616.
Aryl-pyrrolo-anthrone *(C-1,9(N))* 616.
Aryl-pyrrolo-anthrone *(N-1(N),9)* 615.
Arylsulfamino-anthrachinone 434.
v. Auwers' Anthracenformel 11, 12.
Auxochrome, Wirkung 15, 25.
Azido-anthrachinon *(1)* 515, 517.
Azido-anthrachinon *(2)* 515, 517.
Azido-anthrachinone 514, 515, 516, 517.
Azimino-anthrachinone 514, 515.
Azo-anthrachinon *(1,1')* 510, 514.
Azo-anthrachinon *(2,2')* 510.
Azo-anthrachinone 510, 513, 516.
Azomethine 486—488.
Azoxy-anthrachinon *(2,2')* 511, 713.

Bambergers Anthracenformel 12.
Barbaloin 501.
Basische Farbstoffe 646.
Beizen 29.
Beizenfarbstoffe 3, 4, 29, 30, 337—342, 351, 362, 363, 364, 366, 367, 443, 574, 658, 671, 672.
Benzal- s. a. Benzyliden.
Benzal-acetessigester 154.
Benzalamino-anthrachinon *(2)* 22, 635.
Benzalamino-dianthrimid-carbonsäure *(3'-1,2'-2)* 685.
Benzal-anthron 151, **159**, 218, 261.
Benzalhydrazino-anthrachinon *(2)* 22.
Benzalizarin 568, 574, 575.
Benzal-malonester 154.
Benzanthracen *(1,2)* 586, 787, 789, **791**.
Benzanthracen *(2,3)* 586, 590, 592, 787, 789, **791**.
Benzanthracen *(1,2)* 586, 787, 789, **791**.
Benzanthrachinon *(1,2)*, Darstellung 585.
— Eigenschaften 585, 611, 613.
— Farbstoffcharakter 611.
— Kondensation mit Glycerin 564, 784.
— Nitrierung 589.

Benzanthrachinon *(1,2)*, Nomenklatur 584.
— Oxydativer Abbau 78, 493, 612.
— Reduktion 585, 586.
— Überführung in Farbstoffe 611.
Benzanthrachinon *(2,3)*, Abbau 497, 611, 612.
— Darstellung 590, 592.
— Eigenschaften 611, 613.
— Nitrierung 597.
— Nomenklatur 584.
Benzanthrachinone 491—493, 583—613.
Benzanthradichinon *(lin.)*, Abbau 599, 600, 613.
— Addition v. Chlor 600.
— — v. Phenolen 599, 600.
— — v. Wasser 599.
— Darstellung 598.
— Eigenschaften 598, 599, 613.
— Reduktion 599.
— Systematisches 584.
Benzanthrapurpurin 568, 575.
Benzanthren 572, 573, 574, **576**, 577, 789, 791.
Benzanthron *(1,9-10)*, Abbau zur Anthrachinon-carbonsäure 492, 493, 497, 574.
— als Zwischenprodukt 32, 774—776.
— Bildung 571.
— Darstellung 217, 560—563.
— Eigenschaften 574, 575.
— Entdeckung 3, 5, 561.
— Halogenierung 566.
— Hydrierung 572, 573, 574.
— Kalischmelze 774—776, 779.
— Kondensation m. Benzoylchlorid 737, 738.
— — mit Phthalanhydrid 565.
— Nomenklatur 10.
— Oxydation 569, 779.
— Systematisches 548.
— Verküpung 572, 573.
— Zinkstaubdestillation 572, 573.
Benzanthron *(1,2-9)* 585.
Benzanthron-benzologe 564, 565.
Benzanthron-carbonsäure *(3 od. 6)* 571.
Benzanthron-carbonsäure *(Bz-2)* 570, 571, 576.
Benzanthron-chinolin 561, 665, 782.
Benzanthrone 491—493, 560—577, 774—785.
Benzanthron-homologe 563, 564, 575.
Benzanthronyl-anthrachinon-imidazol 571.
Benzanthronyl-mercaptan *(Bz-1)* 569, 576.
Benzanthronyl-methyl-sulfid *(Bz-1)* 569, **576**, 775, 782.
Benzanthronyl-methyl-sulfid *(Bz-2)* 781.
Benzanthronyl-thioglycolsäure *(Bz-1)* 570.
Benzflavopurpurin 568, 575.
Benznaphthanthron 564.
Benzo- s. a. Benz-.
Benzo-acenaphtho-pyrenchinon 738.
Benzo-benzanthron 564, 783.
Benzocarbazol 49.
Benzochinon 154, 208.
Benzocoeroxoniumsalze 654, 658.
Benzo-dianthron *(ms)*, Belichtung 741.
— Bromierung 743.
— Chlorierung 742.
— Darstellung 541, 740.
— Eigenschaften 745.
— Entdeckung 5.
— Reduktion 744.
— Systematisches 734.
Benzo-dianthron-dicarbonsäure *(ms-2,2')* 743.
Benzo-dianthrone *(ms)*, Belichtung 741.
— Darstellung 541, 740, 742—744.
— Eigenschaften 745.
— Entdeckung 5.
— Überführung in Naphtho-dianthrone 741.
Benzoesäure 251, 303, 304, 358, 362.
Benzoingelb 614.
Benzol, synthetische Verwendung 34—38, 47, 60, 156, 157, 163, 213, 233, 242, 250, 273, 306, 602, 603, 604.
Benzol-azo-anthramin *(9-10)* 202.
Benzol-azo-anthranol 202, 259.
Benzologe des Anthracens 7.
Benzo-naphtho-pyrenchinon 738.
Benzophenonchlorid 52, 64, 151.
Benzotrichlorid 152.
Benzoylamino-alizarin *(3)* 630.
Benzoylamino-anthrachinon *(2)* 418, 419.
Benzoylamino-anthrachinone 430, 445, 460.
Benzoylamino-anthrimide 466.
Benzoylamino-methyl-indanthren *(4-$N_2$)* 729.
Benzoyl-anilino-anthrachinon *(2'-1)* 668.
Benzoyl-anthracen *(9)* 47, **125**, 127, 176.
Benzoyl-anthrachinon *(1)* 489, 490, 649.
Benzoyl-anthrachinon *(2)* 489, 490.
Benzoyl-anthrachinon-carbonsäure *(2-2')* 607.
Benzoyl-anthrachinon-diazoniumsulfat *(2-3)* 509.
Benzoyl-anthron *(9,10)* 127.
Benzoyl-benzanthron *(2)* 738.
Benzoyl-benzanthron *(Bz-1)* 738.
Benzoyl-benzanthron *(Bz-2)* 570, 571, 576.
Benzoyl-*o*-benzoesäure 4, 35, 37, 213, 235, 237, 238.
Benzoyl-dihydro-anthracen *(9-9,10)* 125, 126, 176.
Benzoyl-dihydro-flavanthren-hydrat 757.
Benzoyl-mesitylensäure 79, 235.
Benzoyl-pyranthron 751, 755.
Benz-thiophanthron 751.
Benzyl-amino-anthrachinone 634, 635.
Benzyl-anthracen *(9)* 63, 66.
Benzyl-anthron *(9)* 158.

Benzyl-*o*-benzoesäure 248, 249, 407.
Benzyl-benzoyl-anthracen *(9-10)* 126.
Benzyl-chlor-anthron *(9-9-10)* 158.
Benzylchlorid 34, 36, 63, 74.
Benzyl-dihydro-anthracen *(9-9,10)* 66, 125, 126.
Benzyl-dihydro-anthranol *(9)* 169.
Benzyl-hexahydro-anthracen *(1)* 136, 141.
Benzyl-hexahydro-anthracen *(2)* 136, 141.
Benzyliden- s. a. Benzal-.
Benzyliden-amino-anthrachione 418.
Benzyl-mesitylen 37, 70, 79.
Benzyl-naphthalin *(1)* 572.
Benzyliden-okthracenon *(2-1)* 136, 137, 138, 140.
Benzyl-okthracen *(2)* 136, 137, 141.
Benzyl-okthracenol *(2-1)* 136, 138.
Benzyl-oxanthron *(9-9,10)* 151, 164.
Benzyloxanthron 166.
Benzyl-phenyl-anthracen *(9-10)* 67.
Benzyl-toluol *(o)* 35, 69.
Biacenaphthylidendion 772.
Bis- s. a. Di-.
Bis-aceanthrenchinon 558, 560.
Bis-amino-anthrachinonyl)-disulfid 518.
Bis-aminomethyl-anthracen *(9,10)* 118.
Bis-(anthracen-carbonsäure) *(1)* 134, 135.
Bis-(anthracen-carbonsäure) *(2)* 134, 135.
Bis-(anthracen-carbonsäure) *(9)* 134, 135.
Bis-(anthraceno-penthiophen)-indigo 129.
Bis-anthrachinonyl-äthylendiamin *(2,2')* 416, 444.
Bis-anthranol 134.
Bisazido-anthrachinon *(1,4)* 517.
Bisazido-anthrachinon *(1,5)* 517.
Bis-benzalamino-dianthrachinonyl *(2,2'-1,1')* 747, 748.
Bis-(brom-anthracen) *(9)* 133, 135.
Bis-(chlor-anthracen) *(1)* 133, 135.
Bis-(chlor-brom-anthracen) *(1-9)* 133, 135.
Bis-(chlor-methyl-anthracen) *(1-4)* 95, 133, 135.
Bis-(diphenylmethylen)-dihydro-anthracen *(9,10-9,10)* 52, 64, 68.
Bis-isothiazolo-dihydro-anthracen *(1,9,4,10-9,10)* 621, 622.
Bis-isothiazolo-dihydro-anthracen *(1,9,5,10-9,10)* 621, 622.
Bis-isoxazolo-dihydro-anthracen *(1,9,4,10-9,10)* 620, 622.
Bis-isoxazolo-dihydro-anthracen *(1,9,5,10-9,10)* 620, 622.
Bis-(methyl-anthracen) *(1)* 133, 135.
Bis-(methyl-anthracen) *(2)* 133, 135.
Bis-methylendioxy-anthrachinon-diimid *(2,3,6,7)* 260.
Bis-methylthio-isoviolanthron *(Bz-2,Bz-2')* 782, 783.
Bis-methylthio-violanthron *(Bz-2,Bz-2')* 781, 783.
Bis-oxyanthrachinonyl-phenylendiamin *(2,2'-p)* 426.
Bis-oxyanthryl-methan 115, 669, 694, 695.
Bis-oxyphenyl-anthron *(9,9')* 216.
Bis-phenylthiazolo-anthrachinon *(1,2,5,6)* 636.
Bis-phthalimino-anthrachinon *(1,5)* 484.
Bis-pyrazolo-dihydro-anthracen *(1,9,5,10-9,10)* 619.
Bis-pyrimidino-dihydro-anthracen *(1,9,4,10-9,10)* 650.
Bis-pyrimidono-dihydro-anthrachinon *(1,9,5,10-9,10)* 651, 663.
Bis-thioanthron-disulfid 131, 132.
Bohnsche Reaktion 5, 322, 666, 667.
Bohn-Schmidtsche Reaktion 3, 5, 315, 322—331, 360, 666.
Boressigsäureanhydrid 341, 342, 435.
Borsäure, als Kondensationsmittel 232, 233, 237, 243, 244, 245, 250, 251, 344, 423, 428, 456, 591, 592, 594.
— als Schutzmittel bei Hydroxylierungen 322, 323, 325—329, 344, 672.
— lenkende Wirkung 292, 344, 436.
— reaktionserleichternde Wirkung 344,
— 414, 428.
Borylamino-anthrachinone 435, 436, 443.
Braunkohlenteer 35
Brenzcatechin 232, 233, 251, 306, 381.
Brillantalizarincyanin 32, 367, 446.
Brom-alizarin *(3)* 385, 386, 388, 389, **391.**
Brom-alizarinchinon *(3)* 532.
Brom-alizarin-pyridiniumbromid 386.
Brom-amino-anthracen *(2-3)* 279.
Brom-amino-anthrachinon *(1-2)* 475, 479.
Brom-amino-anthrachinon *(1-4)* 475, 479.
Brom-amino-anthrachinon *(2-1)* 279, 472, 475, **479**, 700, 713, 718.
Brom-amino-anthrachinon *(2-3)* 473, 475, 479, 754.
Brom-amino-anthrachinon *(3-1)* 473, 479.
Brom-amino-anthrachinon-sulfosäure *(1-2-3)* 412, 475.
Brom-amino-benzanthron 576.
Brom-amino-dianthrachinonyl-sulfid *(3-2-1,1')* 704.
Brom-amino-okthracen *(9-10)* 141.
Brom-amino-oxy-anthrachinon *(2-1-4)* 732.
Brom-amino-phthaloyl-acridon *(4-3-1,2)* 687.
Bromanilino-anthrachinon *(1)* 420.
Brom-anilino-anthrachinon *(3-1)* 473.
Brom-anilino-oxy-anthrachinon *(3-1-2)* 701.
Brom-anthranthron 739.
Brom-anthracen *(9)* 43, 86, 88, 91, 94, 133.
Brom-anthracen-carbonsäure *(9-1 od. 10-1)* 124, 125.
Brom-anthracen-carbonsäure *(9-10)* 124.
Brom-anthrachinon *(1)* 276, **279**, 280, 309, 348.

Brom-anthrachinon *(2)* 250, 276, **279**, 280, 309, 349, 425, 675.
Brom-anthrachinon-carbonsäure *(2-1)* 495.
Brom-anthrachinon-carbonsäure *(2-3)* 235.
Brom-anthragallol *(4)* 294, 309, 317, 385, 388, **391.**
Brom-anthranyl-methyläther 161, 188.
Brom-anthron *(9)*, als Zwischenprodukt 149, 150, 156, 172, 178, 181.
— Darstellung 149, 206.
— Eigenschaften 157, 188.
— Einwirkung von Aminen 149, 150.
— — von Kupfer 149.
— Hydrolyse 150.
— Reduktion 149, 172, 178.
Brom-anthron-methid *(9-10)* 96.
Brombenzol 242, 250, 273, 605.
Brom-benzylbromid *(o)* 35, 37.
Brom-benzalamino-anthrachinon *(1-2)* 747, 748.
Brom-benzanthron *(Bz-1)* 569.
Brom-benzanthron *(Bz)* 566, 575.
Brombenzyl-triphenyl-carbinol 62.
Bromcarmin 257.
Brom-chinizarin *(2)* 385, 386, 387, **391**, 425.
Brom-chinizarinblau 473.
Brom-chinizarinchinon *(2)* 533.
Bromcyan 47, 122.
Brom-diamino-anthrachinon *(2-1,4)* 473, 479.
Brom-diamino-anthrachinon *(3-1,2)* 474, 479.
Brom-dianthrimid *(2-1,1')* 700, 701.
Brom-dihydro-dianthron *(9)* 149, 150, 172, 179, **183.**
Brom-diphenyl-dihydro-anthracen *(9-10,10-9,10)* 95.
Brom-diphthaloyl-phenthiazin *(4-1,2,7,8)* 704.
Brom-indanthren *(4)* 719, 728.
Brom-kresole 244, 306, 377, 383.
Bromlaccain 258.
Brom-methylamino-anthrachinon *(1-4)* 467, 647, 651.
Brom-methylamino-anthrachinon *(2-1)* 718, 732.
Brom-methyl-anthracen *(9-10)* 96, 204.
Brom-methyl-anthrachinon *(2-3)* 242, 493.
Brommethyl-brom-anthracen *(9-10)* 96.
Brom-methylpyridono-anthron *(4-1,9)* 468, 647.
Brom-methylsalpetersäure-anthracen 102, 104.
Brom-naphthalin *(1)* 578.
Brom-naphthisatinchlorid 116.
Brom-nitro-anthron *(9-9-10)* 105, 157.
Brom-nitro-anthron-dimethylacetal *(9-9-10,10)* 102, 103, **104.**
Brom-nitro-benzanthron 576.
Brom-nitro-okthracen *(9-10)* 138, 141.
Brom-nitro-perylenchinon 580.
Brom-okthracen *(9)* 137, 138, 141.
Brom-okthracen-sulfosäure *(9-10)* 138.
Brom-oxy-anthrachinon *(1-4)* 385, 391, 455.
Brom-oxy-anthrachinon *(3-2)* 389, 391.
Brom-oxy-benzanthrachinon *(lin.)* 596.
Brom-perylenchinon 580.
Brom-phenyloxazolo-anthrachinon *(3-1,2)* 476.
Brom-phthalanhydrid *(3)* 273, 279.
Brom-phthaloyl-acridon *(1-3,4)* 687.
Brom-purpurin *(3)* 385, 386, 391.
Brom-pyrazolo-anthron *(2-1,9)* 619, 770.
Brom-pyridono-anthron *(4-1,9)* 647.
Bromtoluol *(o)* 34, 273.
Bromtoluole 242, 273.
Brückenbindung 11, 13.
Butyl-anthracen *(9)* 66.
Butyl-dihydro-anthracen *(9-9,10)* 66.
Butyl-phenyl-anthracen *(9-10)* 67.

Calainsäure 258.
Carbazol 39, 40, 48, 49, 623, 624.
Carbolineum 39.
Carminazarin 257.
Carmin 379.
Carminsäure 257, **378**, 379, 594.
Cascara-Emodin s. Emodin.
Chaywurzel 358, 360, 362.
Chinalizarin s. Alizarinbordeaux.
Chinizarin, Abbau 256, 257.
— als Zwischenprodukt 32, 359, 452, 453, 455.
— Bildung 299, 310, 316, 317, 326, 330, 531.
— Bromierung 385, 386, 532, 533.
— Chlorierung 385.
— Darstellung 296, 310, 322, 326, **358**, **359.**
— Eigenschaften 368, 369.
— Einwirkung v. Thionylchlorid 531.
— Färbevermögen 337, 338, 339, 359, 368.
— Hydroxylierung 320, 327, 330.
— Lacke 341.
— Nitrierung 393.
— Oxydation zum Chinon 227.
— Reduktion 113, 184, 333, 334, 348.
— Sulfierung 402.
— Sulfitaddition 399, 402.
— Synthese 4, 232, 251, 306, **358**, **359.**
— Überführung in Tetraoxy-dianthrachinonyl 537, 540.
Chinizarinblau 197, 454.
Chinizarin-bis-pyridiniumbromid 386.
Chinzarin-carbonsäure *(2)* 501, 502, 503, 504, 534.
Chinizarin-carbonsäure *(6)* 501, 503.
Chinizarinchinon s. Anthrachinon *(1,4,9,10)*.

Chinizarinchinon-carbonsäure *(2)* 534.
Chinizarinchinon-diazid 535.
Chinizarinchinon-dibromid 387, 532, 533.
Chinizarinchinon-imid *(1)* 505.
Chinizarin-dimethyläther 243, 251.
Chinizarin-disulfosäure *(5,7)* 402, 403.
Chinizaringrün 197, 452, 453.
Chinizarinhydrür 184, 185.
Chinizarin-sulfosäure *(2)* 400, 402, 403.
Chinizarin-sulfosäure *(5)* 402, 403.
Chinizarin-sulfosäure *(6)* 402, 403.
Chinolino-anthrachinon *(lin.)* 552.
Chinolino-anthrachinon *(1(N),2)* 552.
Chinolino-anthrachinone 668, 669.
Chinolinsäure 670.
Chlor-acetamino-anthrachinon *(1-2)* 310.
Chloracetylamino-anthrachinon *(1)* 645.
Chloracetylamino-oxy-anthrachinon *(1-2)* 702, 703.
Chlor-alizarin *(3)* 385, 388, 390.
Chlor-amino-anthrachinon *(1-2)* 289, 478, 495, 633, 713, 716, 717.
Chlor-amino-anthrachinon *(1-4)* 289, 478, 498.
Chlor-amino-anthrachinon *(1-5)* 259.
Chlor-amino-anthrachinon *(2-1)* 474, 706.
Chlor-amino-anthrachinon *(2-3)* 474.
Chlor-amino-anthrachinon *(6-1)* 468.
Chlor-amino-anthrachinon-sulfochlorid *(2-1-4)* 518.
Chlor-amino-benzanthron 576.
Chlor-amino-benzoyl-*o*-benzoesäure 474.
Chlor-amino-isothiazolo-anthron *(3-2-1,9)* 622.
Chlor-amino-methyl-anthrachinon *(4-1-2)* 454.
Chloranil 154.
Chlor-anthracen *(1)* 86, 87, 133.
Chlor-anthracen *(2)* 86, 87.
Chlor-anthracen *(9)* 43, 85, 87, 99.
Chlor-anthracen-carbonsäure *(1-9 od. 1-10)* 124.
Chlor-anthracen-carbonsäure *(2-9 od. 2-10)* 124.
Chlor-anthracen-carbonsäure *(9-10)* 121, 124.
Chlor-anthracen-dicarbonsäure *(2-9,10)* 124.
Chlor-anthracen-dichlorid *(1-9,10)* 90.
Chlor-anthracen-dichlorid *(2-9,10)* 90.
Chlor-anthrachinon *(1)*, als Zwischenprodukt 347, 463, 538, 566, 676, 688, 694, 700.
— Darstellung 276, 277.
— Eigenschaften 278.
— Nitrierung 289.
— Umlagerung 280.
Chlor-anthrachinon *(2)*, als Zwischenprodukt 347, 468, 538, 566, 676.
— Bildung aus dem Isomeren 280.
Chlor-anthrachinon *(2)*, Darstellung 276.
— Eigenschaften 278.
— Sulfierung 281.
Chlor-anthrachinon-aldehyd *(1-2)* 488, 494.
Chlor-anthrachinon-carbonsäure *(1-2)*, als Zwischenprodukt 494, 499, 557, 674, 689, 691, 693.
— Darstellung 288, 498, 499.
— Eigenschaften 503.
— Reaktion mit Toluolsulfamid 413, 494.
— Verwendung zu Acylierungen 430.
Chlor-anthrachinon-carbonsäure *(1-4)* 495, 498, 503.
Chlor-anthrachinon-carbonsäure *(2 od. 3-1)* 503.
Chlor-anthrachinon-carbonsäure *(6-1)* 566.
Chlor-anthrachinon-carbonsäure *(2-3)* 498, 499, 501, 502, 503, 557, 627.
Chlor-anthrachinon-diazoniumchlorid *(1-4)* 507.
Chlor-anthrachinon-dicarbonsäuren 498.
Chlor-anthrachinon-dioxim 259.
Chlor-anthrachinone 148, 272—281, 291.
Chlor-anthragallol *(4)* 385, 390.
Chlor-anthranyl-methyläther *(9-10)* 161.
Chlor-anthrapurpurin 385.
Chlor-anthrarufin *(4)* 384, 390.
Chlor-anthron *(1-9)* 187, 194.
Chlor-anthron *(1-10)* 187, 194.
Chlor-anthron *(9-10)* 157.
Chlor-anthrone 148, 149, 187, 188, 194.
Chlor-anthroesäure s. Chlor-anthracen-carbonsäure *(9,10)*.
Chlor-benzaldehyd *(o)* 678, 679.
Chlor-benzalamino-anthrachinon *(1-2)* 647, 752, 753.
Chlor-benzanthrachinon *(1-2,3)* 596, 611.
Chlor-benzanthrachinon *(3-1,2)* 588, 589, 611.
Chlor-benzanthrachinon *(Bz-2-2,3)* 588, 589, 596, 612.
Chlor-benzanthrachinon-sulfosäure 588.
Chlor-benzanthron *(Bz-1)* 775.
Chlor-benzanthron *(2 od. 3)* 575.
Chlor-benzanthron *(6)* 566, 570.
Chlor-benzanthron *(8)* 575.
Chlor-benzanthronyl-mercaptan *(6,Bz-1)* 570.
Chlor-benzanthronyl-methyl-sulfid *(Bz-1 Bz-2)* 782.
Chlor-benzoesäure *(o)* 674, 689.
Chlorbenzol 242, 273, 278, 474.
Chlor-benzonitril *(o)* 677.
Chlor-benzoyl-anthrachinon *(2-3)* 557.
Chlor-benzoyl-anthrachinon *(4'-1)* 792.
Chlor-brom-anthracen *(1-9 od. 1-10)* 89 133.
Chlor-brom-anthracen *(9-10)* 89.
Chlor-brom-benzanthrachinon *(lin.)* 596.
Chlor-chinizarin *(2)* 310, 385, 390.

Chlor-chinizarin *(5)* 306, 390.
Chlor-diamino-anthrachinon *(2-1,4)* 478.
Chlor-dibrommethyl-anthrachinon *(1-2)* 494.
Chlor-dioxy-dianthrimid *(2-5,8-1,2')* 466.
Chlor-flavopurpurin 385.
Chlor-hydrazino-anthrachinon *(1-5)* 511.
Chlor-hydrazino-anthrachinon *(1-8)* 511.
Chlor-indanthren *(4)* 719, 728.
Chlor-isoxazolo-anthron *(4-1,9)* 622.
Chlor-isoxazolo-anthron *(5-1,9)* 620, 622.
Chlorkresole 245, 251, 384.
Chlor-methoxy-anthrachinon *(1-2)* 309.
Chlor-methyl-anthracen *(1-4)* 95, 133.
Chlor-methyl-anthrachinon *(1-2)* 494, 498, 499, 647, 752—754.
Chlor-methyl-anthrachinon *(1-4)* 95, **242**, 254, 267, 309, 310, 498.
Chlor-methyl-anthrachinon *(2-1)* 242.
Chlor-methyl-anthrachinon *(2-3)* 242, 498, 499.
Chlor-methyl-anthrachinon *(2-6)* 767.
Chlor-methyl-anthron *(1-4)* 194, 280, 281.
Chlor-methyl-benzanthrachinon *(Bz-4, Bz-3-1,2)* **587**.
Chlor-methyl-naphthalin *(2-1)* 587.
Chlormethyl-phthalimid 118.
Chlor-methyl-pyridono-anthron 646, 663.
Chlor-naphthalin *(1)* 588.
Chlor-naphthalin *(2)* 236, 588, 596.
Chlor-nitro-anthracen *(1-9 od. 1-10)* 107.
Chlor-nitro-anthracen *(2-9 od. 2-10)* 107.
Chlor-nitro-anthrachinon *(1-2)* 289, 748.
Chlor-nitro-anthrachinon *(1-4)* **289**, 452, 453, 464.
Chlor-nitro-anthrachinon *(1-5)* 288, 289, 484.
Chlor-nitro-anthrachinon *(1-6)* 289.
Chlor-nitro-anthrachinon *(1-7)* 289.
Chlor-nitro-anthrachinon *(1-8)* 288, 289.
Chlor-nitro-benzanthron 576.
Chlor-nitro-benzoyl-*o*-benzoesäure 474.
Chlor-nitro-dihydro-anthracen *(9-10-9,10)* 99, 100, 105, **106**.
Chlor-nitroso-anthrachinon *(1-4)* 289, 505.
Chlor-oxy-anthrachinon *(9-4-1,10)* 531.
Chlor-oxy-anthrachinon *(1-2)* 347, **390**, 426, 697.
Chlor-oxy-anthrachinon *(1-4)* 245, 310, 384, **390**.
Chlor-oxy-anthrachinon *(6-1)* 389, 390.
Chlor-oxy-anthrachinon *(7-1)* 389, 390.
Chlor-oxy-anthrachinon *(3-2)* 389, 390.
Chlor-oxy-anthron *(1-2)* 424.
Chlor-oxy-benzanthrachinon *(1-4-2,3)* 597.
Chlor-oxy-benzanthrachinon *(lin.)* 596.
Chlor-oxy-methyl-anthrachinon *(1-4-2)* 251, 310.
Chlorphenol *(p)* 232, 245, 306, 384.
Chlorphenyl-naphthyl-keton 566.
Chlor-phenyl-*ms*-thio-dihydro-anthracen 133.
Chlor-phthalanhydrid *(3)* 232, 384.
Chlor-phthalanhydrid *(4)* 242, 273.
Chlor-phthaloyl-acridon *(2-3,4)* 687.
Chlor-phthaloyl-acridon *(6-3,4)* 687.
Chlor-phthaloyl-acridon *(7-1,2)* 687.
Chlor-purpurin *(3)* 310.
Chloroform 34, 69, 73, 74, 153.
Chlor-pyrazolo-anthron *(8-1,9)* 511, 512, **618**, **622**, 769.
Chlorpyridono-anthron 645.
Chlor-pyrono-anthron *(4-1,9)* 643.
Chlor-pyrono-anthron *(5-1,9)* 643.
Chlor-pyrono-anthron *(6-1,9)* 643.
Chlortoluole 242, 273.
Chlor-oxy-anthrachinon *(1-2)* 385.
Chlor-oxy-anthrachinon *(1-4)* 277, 388.
Chlor-purpurin *(3)* 390.
Chlortoluole 499, 605.
Chlor-toluyl-benzoesäure 499.
Chlor-xyloyl-anthrachinon *(1-2)* 557.
Chromophore 14, 25.
Chrysamminsäure 254, 315, 360, 378, 394, **396**, **397**.
Chrysanthranol s. Dioxy-anthron *(1,8)*.
Chrysarobin 72, 191, 193, **375**, 501.
Chrysazin, Abbau 252, 321.
— Acetylierung 342.
— als Zwischenprodukt 32, 449.
— Bildung 378.
— Borylierung 343.
— Bromierung 386.
— Chlorierung 384.
— Darstellung 308, **360**.
— Eigenschaften 368, 369.
— Glykoside 346.
— Hydroxylierung 321, 325, **327**, 331, 364, 365.
— Nitrierung 394.
— Sulfierung 398, 402, 404.
Chrysazinamid 414.
Chrysazin-carbonsäure *(3)* s. Rhein.
Chrysazin-dimethyläther 346, 394.
Chrysazin-disulfosäure *(2,7)* 307, 388, 400, **402**, 403, 404.
Chrysazin-tetrasulfosäure *(2,4,5,7)* 398, 404, 405.
Chrysazol s. Dioxy-anthracen *(1,8)*.
Chrysogen 41.
Chrysophanol s. Chrysophansäure.
Chrysophanolanthranol s. Chrysarobin.
Chrysophansäure 6, 72, 316, 346, 374, **375**, **382**, 383, 501.
Cibanonblau 3 G 786.
Cibanonbraun B 786.
Cibanonfarben 33, 629, 786.
Cibanongelb R 786.
Cibanongrün B 786.
Cibanonorange R 786.

Cibanonschwarz B 786.
Cignolin 32, 191, 193.
Claussche Reaktion 224, 585.
Coccinsäureanhydrid 244, 383.
Cochenille 379, 594.
Cochenillesäureanhydrid 594.
Coeramidenol 653, 662.
Coeramidenol-acetat 662.
Coeramidon 653.
Coeramidonin 548, 661, 662.
Coeramidonine 423.
Coeramidoniumsalze 654, 661.
Coeramidonol 653.
Coerbioxen 656, 790, 791.
Coerbioxoniumsalze 655.
Coerbithien 659, 790, 791.
Coeroxen 653, 656, 657, 790, **791**.
Coeroxene 653—658.
Coeroxenol 653, 656, 657.
Coeroxon 548, 653, 656, 657.
Coeroxoniumsalze 654—657
Coeroxonol 653, 656, 657.
Coeroxonoläther 656.
Coerthiën 653, 658, 659.
Coerthiënol 653, 659.
Coerthion 548, 653.
Coerthioniumsalze 654, 658, 659.
Coerthionol 653, 659.
Coeramiden 653.
Coeramidene 659—662.
Coerulein A 4, 655, 656.
Coerulein B 658.
Coerulein S 658.
Cumidinsäurechlorid 603.
Cyan-anilino-anthrachinon *(1-2)* 678.
Cyan-anthracen *(1)* 109.
Cyan-anthracen *(9)* 122.
Cyan-anthrachinon *(1)* 494.
Cyananthren 736, **782**, 783, 785.
Cyananthrol 451, 453.
Cyan-brom-anthrachinon *(1-2)* 277, 413, 524, 677, 678, 690.
Cyan-di-anthrachinonyl-sulfid *(1-2,1')* 524, 690.
Cyan-dianthrimid *(1-2,1')* 677, 678, 684.
Cyclopenteno-anthrachinone 556.

Dehydro-benzyl-oxanthranol s. Benzal-anthron.
Dekahydro-anthracen 50, 57, 58.
Desoxy-alizarin 190, 193, 568.
Desoxy-anthraflavinsäure 193.
Desoxy-anthrarufin 193.
Desoxy-anthragallol 189, 190, 193, 567.
Desoxy-anthrapurpurin 189, 193, 567.
Desoxy-chinizarin 193.
Desoxy-chrysazin 193.
Desoxy-flavopurpurin 189, 193, 567.
Desoxy-hystazarin 193.
Desoxy-isoanthraflavinsäure 193.
Desoxyverbindungen 186—195, 197.
Di- s. a. Bis-.
Diacetoxy-anthracen *(1,2)* 225, 262, 350.
Diacetoxy-anthracen *(1,4)* 262.
Diacetoxy-anthracen *(9,10)* s. Anthrahydrochinon-diacetat.
Diacetoxy-chinizarinchinon *(2,7)* 534.
Diacetoxy-di-anthrachinonyl-methan *(2,2'-1,1')* 696.
Diacetoxy-di-anthryl-methan *(2,2'-1,1')* 696.
Diacetylamino-anthracen *(9)* 119.
Diacetylamino-anthrachinon *(2)* 280, 429.
Diäthylamino-anthrachinon *(2)* 246, 249.
Diäthyl-anthrachinon *(1,3)* 268.
Diäthyl-anthron *(9,9-10)* 155, 158, 160.
Diäthyl-dianthrachinonyl *(2,2'-1,1')* 542, 750.
Diäthyl-dihydro-anthracen *(9,9-10,10)* 68.
Diäthyl-phenyl-dihydro-anthracen *(9,9-10-9,10)* 68.
Diäthyl-phenyl-dihydro-anthranol *(9,9-10-9,10-10)* 169, 172.
Diäthyl-pyranthron 754, 764.
Dializarin („$\alpha$") 539, 540, 541.
Dializarin („$\beta$") 541, 543.
Dialkylamino-anthrachinon-perbromide 471.
Dialkyl-anthrone *(9,9)* 60, 61, 160.
Dialkyl-dihydro-anthranole *(9,10-9,10-9)* 59, 60.
Dialkyl-dioxy-dihydro-anthracene *(9,10-9,10-9,10)* 59.
Diamino-anilino-anthrachinon *(2',4'-1)* 706.
Diamino-anthracen *(1,2)* 787.
Diamino-anthracen *(1,4)* 120, 227.
Diamino-anthracen *(1,5)* 120.
Diamino-anthracen *(2,6)* 120.
Diamino-anthrachinon *(1,2)* 23, 412, 461, 636—639, 708, 709, 712, 716.
Diamino-anthrachinon *(1,3)* 408, 413, 461.
Diamino-anthrachinon *(1,4)* 434, 435, 452, 454, **461**, 481, 650, 715.
Diamino-anthrachinon *(1,5)*, als Zwischenprodukt 32, 447, 448, 460, 468, 478, 665, 668, 689, 785.
— Borylierung 435.
— Eigenschaften 461.
— Halogenierung 278, 317, 470, 471, 472.
— Hydroxylierung 447, 448.
— Kalischmelze 715.
— Kondensation mit Glycerin 665.
— Nitrierung 484.
— Oximierung 259.
Diamino-anthrachinon *(1,6)* 461.
Diamino-anthrachinon *(1,7)* 461.
Diamino-anthrachinon *(1,8)* 32, 317, 435, **461**, 470, 484, 715, 785.
Diamino-anthrachinon *(2,3)* 461, 571, 708.

Diamino-anthrachinon *(2,6)* 412, **461**, 470, 473, 484.
Diamino-anthrachinon *(2,7)* 412, 461.
Diamino-anthrachinon-disulfosäure *(1,5-2,6)* 463.
Diamino-anthrachinon-sulfosäure *(1,4-6)* 463.
Diamino-anthrachinon-sulfosäure *(1,5-2)* 463.
Diamino-anthrachryson *(4,8)* 314, 462.
Diamino-anthrachryson-disulfosäure *(4,8-2,6)* 313, 317, 404, 406, 439, 447, **450**, **451**.
Diamino-anthraflavin-disulfosäure *(1,5-3,7)* 447.
Diamino-anthrarufin *(4,8)* 299, 314, 339, 410, 437, 447, 448, **462**, 506.
Diamino-anthrarufin-disulfosäure *(4,8-2,6)*, Bildung 410, 413, 447, 448.
— Darstellung 32, 447, 448.
— Eigenschaften 449.
— Entdeckung 3, 5, 296.
— Färbevermögen 338, 443, 449.
Diamino-anthrarufin-sulfosäure *(4,8-2)* 32, 447, 451.
Diamino-benzanthron *(6,Bz-1)* 576.
Diamino-benzoyl-*o*-benzoesäure 408.
Diamino-chrysazin *(4,5)* 338, 410, 462.
Diamino-chrysazin-disulfosäure *(4,5-2,7)* 446.
Diamino-chrysazin-sulfosäure *(4,5-2)* 451.
Diamino-dianthrachinonyl *(1,1'-2,2')* 543, 544, 624, 629.
Diamino-dianthrachinonyl *(2,2'-1,1')* 539, 541, **542**, 746, 747, 749.
Diamino-dianthranyl *(10,10')* 175, 182, 201.
Diamino-dianthrimid *(4,4'-1,1')* 464.
Diamino-dioxy-anthrachinon-disulfosäure *(4,8-1,7-2,6)* 447.
Diamino-isoanthraflavin-disulfosäure *(1,8-3,6)* 447.
Diamino-dioxy-dianthrimid *(2,2'-4,4'-1,1')* 465.
Diamino-diphenyl-anthron 159.
Diamino-indanthren *(4,4')* 729.
Di-aminomethyl-anthracen *(9,10)* 118.
Diamino-oxy-anthrachinon *(4,5-1)* 462.
Diamino-oxy-methyl-anthrachinon *(1,3-8-6)* 376.
Diamino-perylenchinon 580.
Dianilino-benzanthrachinon *(1,4-2,3)* 598.
Dianthracen 14, 52, 133, **134**, **135**.
Dianthracene 133—135.
Dianthrachinonyl *(1,1')* 209, 280, 536, 538, 541, **542**, 544, 741, 744.
Dianthrachinonyl *(2,2')*, Darstellung aus Jod-anthrachinon 538, 543.
— Pyrogene Bildung 539.
— Synthese 239, 250, 537.
— Systematisches 209, 536.
— Zinkstaubdestillation 544.
Di-anthrachinonyl-acetylen *(2,2')* 271, 272.
Di-anthrachinonyl-äthan *(2,2')* 270.
Di-anthrachinonyl-äthylen *(2,2')* s. Anthraflavon.
Dianthrachinonyl-aldehyde 541, 542.
Di-anthrachinonyl-amine s. Anthrimide.
Di-anthrachinonyl-benzamidin *(2,2')* 418, 419.
Dianthrachinonyl-carbonsäuren 541, 542.
Dianthrachinonyl-dialdehyd *(1,1'-2,2')* 488, 542, 750.
Di-anthrachinonyl-diamino-anthrachinone s. Anthrimide.
Dianthrachinonyl-dicarbonsäure *(1,1'-2,2')* 542, 545, 747, 748, 752, 762.
Di-anthrachinonyl-disulfid *(1,1')* 523, 704.
Di-anthrachinonyl-disulfid *(2,2')* 523.
Di-anthrachinonyl-disulfide 522, 523, 527, 528.
Dianthrachinonyle, Darstellung 280, 537 bis 541.
— Eigenschaften 541—545.
— Kernsynthese 537.
— Nitrierung 539.
— Überführung in Helianthrone 541.
Dianthrachinonylen-dioxyd *(lin.)* 553.
Dianthrachinonylen-dioxyd *(1,2,2',1')*, 347, 553, 697, **698**.
Dianthrachinonylen-oxyd *(lin.)* 551.
Dianthrachinonylen-oxyd *(2,2'-1,1')* 348, 551, 623, **641**.
Di-anthrachinonyl-harnstoff *(1,1')* 433.
Di-anthrachinonyl-harnstoff *(2,2')* 432, 433, 470.
Di-anthrachinonyl-oxyde 347, 348.
Di-anthrachinonyl-phenylendiamin *(1,1'-p)* 420.
Di-anthrachinonyl-semicarbazid *(2,2')* 432.
Di-anthrachinonyl-sulfid *(1,1')* 528.
Di-anthrachinonyl-sulfid *(2,2')* 526, 528.
Di-anthrachinonyl-sulfon *(1,1')* 528.
Di-anthrachinonyl-sulfon *(2,2')* 528.
Di-anthrachinonyl-sulfoxyd *(1,1')* 528.
Di-anthrachinonyl-sulfoxyd *(2,2')* 528.
Di-anthrachinonyl-sulfide 526, 528.
Dianthranol 10, **176—178**, 180, 181, **183**, 201, 205, 206.
Dianthranol-diacetat 176, 183.
Dianthranol-dibenzoat 183.
Dianthranol-dimethyläther 183.
Dianthranyl 10, 63, **172—176**, 177, 181, **182**, 559.
Di-anthranyl-äthan 152.
Dianthranylderivate, Darstellung 172 bis 181.
— Eigenschaften 182.
— Nomenklatur 10.
— Reaktionen 181.
Di-anthranyl-disulfid 128, 130, 131, 132.
Di-anthranyl-sulfid 131, 132.

Dianthranyl-tetracarbonsäure *(4,10,4'10')* 176.
Di-anthranyl-tetrasulfid 130.
Dianthrimid *(1,1')* 463, 464, 466, 469.
Dianthrimid *(1,2')* 464, 466, 469.
Dianthrimid *(2,2')* 464, 469.
Dianthrimide s. Anthrimide.
Dianthron, Belichtung 741, 742.
— Bildung 150, 177, 179, 181, 205.
— Darstellung 177, 180, 205.
— Eigenschaften 180, 182.
— Nomenklatur 10.
— Systematisches 536.
— Überführung in Küpenfarbstoffe 745.
Dianthryl *(1,1')* 209.
Dianthryl *(2,2')* 173, 544.
Di-anthryl-amin *(1,1')* 120.
Di-anthryl-amin *(2,2')* 120, 121.
Dianthryl-dicarbonsäure *(1,1'-2,2')* 545, 752, 762.
Diaryl-anthrone *(9,9-10)* 60.
Diaryl-pyranthrone 750, 754.
Diazo-anthrachinon *(1)* 529.
Diazo-anthrachinon *(2)* 529.
Diazo-anthrachinon-sulfosäureanhydrid *(1-2)* 415.
Diazo-benzanthron *(Bz-1)* 779.
Diazo-methyl-anthrachinon *(1-2)* 642.
Diazo-oxy-anthrachinon *(1-4)* 316, 507, 508, 529.
Dibenzanthracen *(lin.)* 607, 608, 789, **791.**
Dibenzanthracen *(trans-bisang.)* 601, 602, 789, **791.**
Dibenzanthrachinon *(1,2,3,4-9,10)* 240.
Dibenzanthrachinon *(lin.)* 584, 601, **607**, 611, 612, **613.**
Dibenzanthrachinon *(ang.)* 584.
Dibenzanthrachinon *(cis-bisang.)* 584, 613.
Dibenzanthrachinon *(trans-bisang.)* 584, 601, 602.
Dibenzanthradichinon *(lin.)* 240, 241, 584, 601—605, 607, 613.
Dibenzanthradichinon *(ang.)* 241, 585.
Dibenzanthradichinon-disulfsosäure *(lin.)* 605.
Dibenzanthradichinon-tetracarbonsäure *(lin.)* 220, 605
Dibenzanthratrichinon *(lin.)* 584, 607, 608, **613.**
Dibenzal-anthracen *(9,10)* 63, 64, 67.
Dibenzanthron s. Violanthron.
Dibenzanthronyl *(2,2')* 774, 775, 779.
Dibenzanthronyl *(Bz-1,Bz-1')* 779.
Di-benzanthronyl-disulfid *(Bz-1, Bz-1')* 569, 576.
Di-benzanthronyl-sulfid *(2,2')* 570, 576.
Di-benzanthronyl-sulfid *(2,Bz-1')* 570.
Di-benzanthronyl-sulfid *(Bz-1,Bz-1')* 569, 570, 576, 775.
Dibenzhydryl-anthracen *(9,10)* 67.
Dibenzo-anthanthron s. Isopyranthron.
Dibenzo-anthraflavon *(3,4,3,4')* 270, 272.
Dibenzo-anthron *(2,3,6,7-9)* 607.
Dibenzo-flavanthren 771.
Dibenzo-perylenchinon *(2,3,8,9-1,7)* 739.
Dibenzo-pyranthron *(5,6,5',6')* 735, 767, 768.
Dibenzo-pyranthron *(7,8,7',8')* 735, 767, 768.
Dibenzo-pyren *(4,5,8,9)* 740, 789, 791.
Dibenzo-pyrenchinon *(3,4,8,9-5,10)* 734, **737**, 738, 739.
Dibenzo-pyrenchinon *(4,5,8,9-3,10)* 565, 608, 609, 734, **737**, 738.
Dibenzo-violanthrone 784.
Dibenzoyl-anthracen *(9,10)* **125**, 126, 738, 739.
Dibenzoyl-benzol *(o)* 65.
Dibenzoyldiamino-anthrachinon *(1,2)* 637.
Dibenzoyldiamino-anthrachinon *(1,4)* 631.
Dibenzoyldiamino-dianthrimid *(4,4'-1,1')* 466, 467, 662.
Dibenzoyldiamino-mercapto-anthrachinon *(1,4-2)* 633.
Dibenzoyl-dihydro-anthracen *(9,10-9,10)* 126.
Dibenzoyl-dihydro-indanthren 722.
Dibenzoyl-dinaphthyl *(4,4'-1,1')* 777.
Dibenzoyl-indanthren 717.
Dibenzoyl-naphthalin *(1,4)* 737.
Dibenzoyl-naphthalin *(1,5)* 737.
Dibenzoyl-perylen *(3,9)* 580, 776, 777.
Dibenzoyl-perylen *(3,10)* 580.
Dibenzoyl-pyren 750, 751.
Dibenzoyl-tetrahydro-dianthranyl *(10,10'-9,9',10,10')* 125, 126, 182.
Dibenzyl-anthracen *(9,10)* 63, 64, 67.
Dibenzyl-anthron *(9,9-10)* 155, 158, 178.
Dibenzyldiamino-anthrachinon *(1,5)* 219, 440.
Dibenzyl-dihydro-anthracen *(9,9-10,10)* 68.
Dibrom-äthylen 34, 36.
Dibrom-alizarin *(3,4)* 386, 381, 532.
Dibrom-alizarinchinon *(3,4)* 532.
Dibrom-amino-anthrachinon *(1,3-2)*, Acylierung 476.
— als Zwischenprodukt 633, 634, 637, 704, 705, 731, 754, 766.
— Darstellung 473.
— Debromierung 475.
— Eigenschaften 479.
— Reaktion mit Toluolsulfamid 474.
Dibrom-amino-anthrachinon *(1,4-2)* 630.
Dibrom-amino-anthrachinon *(2,4-1)* 472, 473, 475, 476, 477, **479.**
Dibrom-amino-anthrachinon-sulfosäure *(2,4-1-5)* 473.
Dibrom-anthracen *(9,10)*, Belichtung 133.
— Bildung 108, 168.
— Bromierung 43, 86.

Dibrom-anthracen *(9,10)*, Darstellung 43, 86.
— Eigenschaften 88.
— Sulfierung 111.
— Verhalten gegen Natriumsulfid 130, 131.
Dibrom-anthracen 38, 88, 91.
Dibrom-anthracen-carbonsäure *(9,10-2)* 124, 125.
Dibrom-anthracen-tetrabromid 86.
Dibrom-anthrachinon *(1,2)* 276, 279.
Dibrom-anthrachinon *(1,3)* 276, **279**, 413, 466, 473, 479, 675.
Dibrom-anthrachinon *(1,4)* 276, 279.
Dibrom-anthrachinon *(1,5)* 276, 279.
Dibrom-anthrachinon *(1,6)* 279.
Dibrom-anthrachinon *(1,7)* 276, 279.
Dibrom-anthrachinon *(1,8)* 276, 279.
Dibrom-anthrachinon *(2,3)* 2, 276, **279**, 308, 350.
Dibrom-anthrachinon *(2,6)* 276, 279.
Dibrom-anthrachinon *(2,7)* 276, 279.
Dibrom-anthrachinon-azin-dibromid 719.
Dibrom-anthrachinon-bisdiazoniumsulfat *(2,6-1,5)* 535.
Dibrom-anthrachryson *(2,6)* 388, 391.
Dibrom-anthrarufin *(2,6)* 388, 391.
Dibrom-anthrarufin *(4,8)* 385, **391**, 447, 448.
Dibrom-anthrarufin-disulfosäure *(4,8-2,6)* 388, 413, 447, 448.
Dibrom-anthron *(9,9)* 149, 150, **157**, 202, 258, 259.
Dibrom-benzol 273.
Dibrom-benzoylamino-anthrachinon *(1,4-2)* 630.
Di-(*p*-brombenzoyloxy)-perylen *(3,9)* 582.
Dibrom-chinizarin *(2,3)* 386, 391.
Dibrom-chinizarinchinon *(2,3)* 533, 535.
Dibrom-chinizarin-diacetat *(2,3)* 532, 533.
Dibrom-chrysazin 309, 386, 391.
Dibrom-chrysazin-disulfosäure *(4,5-2,7)* 388.
Dibrom-diacetylamino-anthrachinon *(1,3-2)* 280.
Dibrom-diamino-anthrachinon *(2,6-1,5)* 441, 472, 479, 701.
Dibrom-diamino-anthrachinon *(3,6-2,7)* 479.
Dibrom-diamino-anthrachinon *(3,7-2,6)* 479.
Dibrom-dianthrachinonyl *(3,3'-1,1')* 542.
Dibrom-dianthrachinonylen-dioxyd *(3,3'-1,2,2',1')* 697.
Dibrom-dianthranyl *(10,10')* 175, 176, 182.
Dibrom-dibenzanthradichinon *(lin.)* 605.
Dibrom-dibenzoylamino-anthrachinon *(1,3-2)* 476.
Dibrom-dibenzoyl-perylen *(3,9-4,10)* 580, 776, 777.
Dibrom-dimethyl-anthracen *(ω,ω'-9,10')* 96.
Dibrom-dinitro-diamino-anthrachinon *(2,6-4,8-1,5)* 441, 479.
Dibrom-dinitro-dinitramino-anthrachinon *(2,6-4,8-1,5)* 441, 442.
Dibrom-dioxy-dianthrachinonyl *(3,3'-4,4'-1,1')* 540.
Dibrom-diphenyl-dihydro-anthracen *(9,10-9,10-9,10)* 95.
Dibrom-flavanthren *(3,3')* 754, 762.
Dibrom-hystazarin 386, 391.
Dibrom-indanthren *(3,3')* 718, 731.
Dibrom-indanthren *(4,4')* 719, 728.
Dibrom-isatinchlorid 115.
Dibrom-isoviolanthron 783, 785.
Dibrom-methyl-anthracen *(9,10-2)* 95.
Dibromethyl-anthrachinon *(2)* 269, 271, **281**, 486, 488, 489, 494.
Dibrom-okthracen *(9,10)* 137, 138, 141.
Dibrom-oxy-anthrachinon *(1,3-2)* 386, 391, 701.
Dibrom-oxy-anthrachinon *(2,4-1)* 385, 388, **391**, 424, 473, 697.
Dibrom-oxy-thionaphthen 153.
Dibrom-perylen *(3,9)* 579, 580, 582, **583**.
Dibromperylen *(3,10)* 579, 581, 583.
Dibrom-perylenchinon 582.
Dibrom-phthaloyl-acridon *(5,7-3,4)* 687.
Dibrom-purpuroxanthin *(2,4)* 386, 391.
Dibrom-pyranthron 754.
Dibrom-tetraamino-anthrachinon *(2,6-1,4,5,8)* 479.
Dichinolino-anthrachinon *(1,2,5,6)* 552.
Dichlor-amino-anthrachinon *(1,3-2)* 473, 478.
Dichlor-anilino-anthron *(1,5-9-10)* 195.
Dichlor-anthracen *(1,4)* 87, 93.
Dichlor-anthracen *(1,5)* 86, 87, 92, 95.
Dichlor-anthracen *(1,8)* 86, 87, 93, 95.
Dichlor-anthracen *(1,9 od. 1,10)* 87.
Dichlor-anthracen *(2,3)* 87, 89, 278, 280.
Dichlor-anthracen *(2,6)* 87.
Dichlor-anthracen *(9,10)*, Addition von Salpetersäure 273.
— Bildung 46, 122.
— Chlorierung 43, 83 84.
— Darstellung 43, 83.
— Eigenschaften 87.
— Oxydation 350.
— Sulfierung 110, 111.
Dichlor-anthracen-carbonsäure *(1,5-9)* 124.
Duchlor-anthracen-carbonsäure *(1,8-9 od. 1,8-10)* 124.
Dichlor-anthracen-dibromid *(1,4-9,10)* 90, 93, 192.
Dichlor-anthracen-dibromid *1,5-9,10)* **90**, 92, 95, 123, 171, 192.
Dichlor-anthracen-dibromid *(1,8-9,10)* **90**, 92, 93, 95.
Dichlor-anthracen-dichlorid *(1,5-9,10)* 90, 92, 95.

Dichlor-anthracen-dichlorid *(1,8-9,10)* 90, 93, 95.
Dichlor-anthracen-dichlorid *(9,10-2,3)* 83, 84, 90.
Dichlor-anthracen-dichlorid *(9,10-9,10)* s. Anthrachinon-tetrachlorid.
Dichlor-anthracen-sulfosäure *(9,10-2)* 110.
Dichlor-anthracen-tetrachlorid *(9,10-1,2,3,4)* 86, 89, 90.
Dichlor-anthracen-tetrachlorid *(9,10-2,3,9,10)* 90.
Dichlor-anthracen-hexachlorid 85, 90.
Dichlor-anthracen-oktachlorid 85, 90.
Dichlor-anthracen-tetrabromid *(9,10-1,2,3,4)* 86, 90.
Dichlor-anthracen-tetrachlorid *(9,10-1,2,3,4)* 43, 83, 85.
Dichlor-anthrachinon *(1,2)* 242, 250, **278**, 699, 704.
Dichlor-anthrachinon *(1,3)* 276, 278.
Dichlor-anthrachinon *(1,4)* 250, 276, 277, **278**, 310, 452, 539.
Dichlor-anthrachinon *(1,5)* 276, **278**, 280, 289, 452, 511, 539, 689.
Dichlor-anthrachinon *(1,6)* 276, 278, 280.
Dichlor-anthrachinon *(1,7)* 276, 278.
Dichlor-anthrachinon *(1,8)* 276, **278**, 289, 511, 539.
Dichlor-anthrachinon *(2,3)* 242, 250, **278**, 566.
Dichlor-anthrachinon *(2,6)* 276, **278**, 280, 468, 512.
Dichlor-anthrachinon *(2,7)* 276, **278**, 280, 468.
Dichlor-anthrachinon-carbonsäure *(1,4-2)* 503.
Dichlor-anthrachinon-carbonsäure *(1,4-5)* 503.
Dichlor-anthrachinon-carbonsäure *(1,4-6)* 498.
Dichlor-anthrachinon-carbonsäure *(1,5-4)* 503.
Dichlor-anthrachinon-carbonsäure *(1,8-5)* 503.
Dichlor-anthrachinon-dioxim *(1,5)* 620.
Dichlor-anthrachinon-oxim *(1,5)* 259, 619, 620.
Dichlor-anthrachryson-disulfosäure *(4,8-2,6)* 513.
Dichlor-anthraflavinsäure 385.
Dichlor-anthraflavon *(1,1')* 272.
Dichlor-anthraflavon *(3,3')* 272.
Dichlor-anthrahydrochinon *(1,5)* 185.
Dichlor-anthranylacetat *(1,5)* 188, 195.
Dichlor-anthranyl-äthyläther *(1,5)* 195.
Dichlor-anthranyl-methyläther *(1,5)* 171, 188, 195.
Dichlor-anthranyl-phenyläther *(1,5)* 195.
Dichlor-anthrapurpurin 385.
Dichlor-anthrarufin *(4,8)* 384, 385, 388, **390.**
Dichlor-anthron *(1,4)* 194.
Dichlor-anthron *(1,5)* 96, 171, 188, **194.**
Dichlor-anthron *(1,8-9)* 188, 194.
Dichlor-anthron *(1,8-10)* 194.
Dichlor-anthron *(2,3)* 194.
Dichlor-anthron *(9,9)* 149, 150, 157, 261, **262.**
Dichlor-benzanthrachinon *(1,4-2,3)* 596, 598.
Dichlor-benzanthron *(6,Bz-1)* 575.
Dichlor-benzanthron *(8, Bz-1)* 575.
Dichlor-benzanthron *(Bz)* 566, 575.
Dichlorbenzol *(o)* 242, 273, 278.
Dichlorbenzol *(p)* 242, 273, 278.
Dichlorbenzoylamino-brom-anthrachinon *(1,2)* 632.
Dichlor-benzyl-anthracen *(1,5-9)* 204.
Dichlor-benzyl-dihydro-anthranol *(1,5-9)* 169.
Dichlor-brom-anthracen *(1,8-10)* 89.
Dichlor-brom-anthracen *(9,10-2)* 89.
Dichlor-brom-anthron *(1,5-9-10)* 96, 188, 195.
Dichlor-brom-benzyl-anthracen *(1,5-9-10)* 204.
Dichlor-brom-phenyl-anthracen *(1,5-10-9)* 96.
Dichlor-brom-phenyl-anthron *(1,5-9-9-10)* 195.
Dichlor-chinizarin *(5,6)* 390, 466.
Dichlor-chinizarin *(5,8)* 244, 306, 309, **390.**
Dichlor-chinizarin *(6,7)* 306, 390.
Dichlor-chinizarinchinon *(2,3)* 533.
Dichlor-chrysazin *(4,5)* 384, 390.
Dichlor-cyan-anthracen *(1,5-9)* 122.
Dichlor-diacetylamino-anthrachinon *(1,3-2)* 429.
Dichlor-diäthylamino-anthron *(1,5-9-10)* 195.
Dichlor-diamino-anthrachinon *(2,3-1,4)* 732.
Dichlor-diamino-anthrachinon *(3,7-2,6)* 473.
Dichlor-diamino-anthrachinon *(4,8-1,5)* 478.
Dichlor-diamino-indanthren *(3,3'-4,4')* 718, 729, 732.
Dichlor-dianthrachinonyl *(3,3'-1,1')* 542.
Dichlor-dianthrachinonyl *(4,4'-1,1')* 187, 542.
Dichlor-dianthranyl *(10,10')* 176, 182.
Dichlor-dianthron *(4,4')* 187.
Dichlor-dibrom-anthracen *(2,3-9,10)* 89.
Dichlor-dibrom-anthracen *(9,10-1,3)* 89.
Dichlor-dibrom-anthracen *(9,10-2,3)* 279.
Dichlor-dibrom-anthracen-tetrabromid 90.
Dichlor-dihydro-dianthron *(1,1')* 196.
Dichlor-dihydro-dianthron *(2,2' od. 3,3')* 196.
Dichlor-dihydro-dianthron *(4,4')* 196.

Dichlor-dimethylamino-anthron *(1,5-9-10)* 195.
Dichlor-dimethyl-dianthrachinonyl *(4,4'-2,2'-1,1')* 770.
Dichlor-dinitro-anthrachinon *(4,5-1,8)* 289.
Dichlor-dinitro-anthrachinon *(4,8-1,5)* 281, 289, 425.
Dichlor-dioxy-benzanthrachinon *(5,8-1,4-2,3)* 597.
Dichlor-dioxy-benzanthrachinon *(5,8-1,Bz-4-2,3)* 597.
Dichlor-dioxy-dihydro-anthracen *(1,4-9,10-9,10)* 92, 192.
Dichlor-dioxy-dihydro-anthracen *(1,5-9,10-9,10)* 92, 171, 192.
Dichlor-dioxy-diphenyl-dihydro-anthracen *(1,5-9,10-9,10-9,10)* 192.
Dichlor-diphenyl-dihydro-anthracen *(9,10-9,10-9,10)* 170.
Dichlor-ditoluyl-perylene *(4,10-3,9)* 778.
Dichlor-flavopurpurin 385.
Dichlor-indanthren *(3,3')* 728.
Dichlor-indanthren *(4,4')* 719, 728.
Dichlor-isoanthraflavinsäure 385.
Dichlor-isoviolanthron *(6,6')* 783.
Dichlor-isoviolanthrone 779, 783, 785.
Dichlormethyl-anthrachinon *(2)* 639.
Dichlor-naphtho-dianthron 187.
Dichlor-naphthoyl-perylen *(3,9-4)* 580.
Dichlor-nitro-anthracen *(1,5-9 od. 1,5-10)* 107.
Dichlor-nitro-anthracen *(1,8-9 od. 1,8-10)* 107.
Dichlor-nitro-anthrachinon *(1,2-4)* 289.
Dichlor-nitro-anthrachinon *(4,5-1)* 289.
Dichlor-nitro-anthrachinon *(4,8-1)* 289.
Dichlor-nitro-anthron *(1,5-9-10)* 195.
Dichlor-nitro-dihydro-anthranol *(1,8-9)* 100, 169, 196.
Dichlor-nitro-dihydro-anthranol *(9,10-9)* 273.
Dichlor-nitro-phenyl-anthron *(1,5-9-9-10)* 195.
Dichlor-oxy-anthrachinon *(1,3-2)* 390.
Dichlor-oxy-anthrachinon *(2,4-1)* 277, 310, 388, **390.**
Dichlor-oxy-anthron *(1,5-9-10)* 195.
Dichlor-oxy-anthron *(1,8-9-10)* 195.
Dichlor-oxy-benzanthrachinon *(5,8-1-2,3)* 597.
Dichlor-perylen *(3,9)* 579, 580, 582, **583.**
Dichlor-perylen *(3,10)* 579, 581, 583.
Dichlor-phenol 384.
Dichlor-phenyl-anthracen *(1,5-9)* 96.
Dichlor-phenyl-anthracen-dichlorid *(1,5-9-9,10)* 89.
Dichlor-phenyl-anthracen-dichlorid 96.
Dichlor-phenyl-anthron *(1,5-9-10)* 96, 188, 195.
Dichlorphenyloxazolo-anthrachinon *(1,2)* 632.
Dichlor-phenyl-oxy-anthron *(1,5-9-9-10)* 195.
Dichlor-phthalanhydrid *(3,4)* 242, 250, 273, 278.
Dichlor-phthalanhydrid *(3,6)* 232, 242, 250, 273, 278, 384, 588, 597.
Dichlor-phthalanhydrid *(4,5)* 232, 242, 250, 273, 278, 384.
Dichlor-phthaloyl-thioxanthon *(5,7-3,4)* 692, 693.
Dichlor-phthaloyl-thioxanthon *(6,7-3,4)* 692, 693.
Dichlor-purpuroxanthin *(2,4)* 310, 390.
Dichlor-pyranthron 764, 766, 767.
Dichlor-tetrabrom-anthracen 89.
Dichlor-tetraoxy-anthrachinon *(2,3-1,4,5,8)* 309, 390.
Dichlor-thiophenole 693.
Dicyan-dinaphthyl *(4,4'-1,1')* 578.
Dicyan-perylen *(3,9)* 579, 583.
Dicyan-perylen *(3,10)* 578, 579, 583.
Dehydrierung v. Hydriden 34, 36, 37, 38, **51, 52.**
Dihydrazino-anthrachinon *(1,5)* 511, 517.
Dihydrazino-anthrachinon *(2,6)* 512, 517.
Dihydro-anthracen *(9,10)*, als Zwischenprodukt 34, 35, 36, 37.
— Belichtung 133, 134.
— Bildung 53, 73, 109, 126, 143, 175, 180.
— Darstellung 50, 52, 143.
— Dehydrierung 51, 52, 122.
— Derivate 136—142.
— Eigenschaften 52, 57.
— Hydrierung 51.
— Kondensationen 52, 128, 261.
— Nitrierung 101.
— Systematisches 577.
Dihydro-anthracen-carbonsäure *(9,10-2)* 142.
Dihydro-anthracen-carbonsäure *(9,10-9)* 42, 142.
Dihydro-anthracen-dicarbonsäure *(9,10-9,10)* 42, 142.
Dihydro-anthracen-dipyridiniumdibromid *(9,10-9,10)* 140.
Dihydro-anthracen-dipyridiniumdichlorid *(9,10-9,10)* 43, 118.
Dihydro-anthracen-sulfosäure *(9,10-2)* 109 137.
Dihydro-anthrachinon-anthrahydrochinon-azin *(1,2,2',1')* 714, 722, 723, 724, 726.
Dihydro-anthrachinon-anthranol-azin *(1,2,2',1')* 723, 726, **729.**
Dihydro-anthrachinon-azin *(1,2,1',2')* 465.
Dihydro-anthrachinon-azin *(1,2,2',1')* s. Indanthren.
Dihydro-anthrachinon-azin *(1,2,2',3')* 727, 728.
Dihydro-anthrahydrochinon-anthranol-azin *(1,2,2',1')* 714, 723, 726, **729.**

Dihydro-anthrahydrochinon-azin *(1,2,2',1')* 714, 722, 726.
Dihydro-anthramin s. Amino-dihydro-anthracen.
Dihydro-anthranol *(9,10-9)*, Darstellung 167.
— Eigenschaften 167, 168, 169.
— Entdeckung 4, 167.
— Systematisches 144.
— Überführung in Anthracen 41, 119, 167, 168.
Dihydro-anthrazin *(1,2,2',1')* 724, 726, 727, **729**, 730, 789, 790, **791.**
Dihydro-anthrol *(9,10-2)* 115, 138, 141.
Dihydro-anthron-azin *(1,2,2',1')* 723, 724, 725, 726, **729**, 730.
Dihydro-anthracen *(9,10-2,3)* 592.
Dihydro-benzanthren 544, 545, 563, **572**, 573, **576**, 787, 789.
Dihydro-benzanthron 572, 573, 574, 577.
Dihydro-benzanthron-azine 567.
Dihydro-benzo-dianthron 744.
Dihydro-dianthron, als Zwischenprodukt 148, 745.
— Bildung 45, 46, 99, 134, 149, 150, 160, 166, 178, 181, 206.
— Darstellung 148, 149, 172, 179.
— Eigenschaften 179, 183.
— Enolisierung 201, 205, 214.
— Nomenklatur 10.
— Reduktion 148, 177, 179, 181.
— Trennung von Anthrachinon 214.
— Überführung in Küpenfarbstoffe 745.
Dihydro-dianthron-diimid s. Diimino-dihydro-dianthranyl.
Dihydro-dianthranyl 174, 181, 182.
Dihydro-flavanthren 760, 765.
Dihydro-flavanthren-hydrat 27, 756, 759, 760, **765.**
Dihydro-indanthren 714, 722, 724, 726.
Dihydro-indolo-anthron *(O,N-2,9)* 590, 617.
Dihydro-isopyranthron 756, 762, 765.
Dihydro-naphthoesäure-äthylester 38.
Dihydro-pyranthren 28, 752, 763, 789, **791.**
Dihydro-pyranthridin 763, 765.
Dihydro-pyranthron 765.
Di-hydroxylamino-anthrachinon *(1,5)* 311, 314, 506, 517.
Di-hydroxylamino-anthrachinon *(1,8)* 517.
Diimino-dihydro-dianthranyl *(10,10'-10,10')* 172, 175, **183**, 201.
Diisoamyl-anthracen *(9,10)* 61, 67.
Diisoamyliden-dihydro-anthracen *(9,10-9,10)* 68.
Diisopropyl-dianthrachinonyl *(2,2'-1,1')* 542, 750.
Dijod-dinapthyl *(8,8-1,1')* 578.
Diketo-oktahydro-anthracen *(1,3)* 38, 140.
Dimercapto-anthrachinon *(1,2)* 699.
Dimercapto-anthrachinon *(1,4)* 524.
Dimercapto-anthrachinon *(1,5)* 522, 524.
Dimercapto-anthrachinon *(1,8)* 522.
Dimercapto-anthrachinon-monophenyl-äther *(1,4)* 524.
Dimercapto-anthrachryson *(4,8)* 523.
Dimercapto-di-anthranyl-disulfid 131.
Dimercapto-di-benzanthronyl-sulfid 570.
Dimethoxy-anthrachinon-oxim *(1,5)* 259.
Dimethoxy-dianthrachinonyl *(2,2'-1,1')* 538, 542.
Dimethoxy-dianthrachinonyl *(3,3'-2,2')* 538, 543.
Dimethoxy-dianthrachinonyl *(4,4'-1,1')* 542.
Dimethoxy-dihydro-dianthron *(9,9')* 179, 183.
Dimethoxy-dinaphthyl *(2,2'-1,1')* 578.
Dimethoxy-methyl-anthrachinon *(1,6-2)* 244.
Dimethoxy-methyl-anthrachinon *(4,6(7)-1)* 244.
Dimethoxy-phthalanhydrid *(3,6)* 383.
Dimethoxy-violanthron *(Bz-2,Bz-2')* 783.
Dimethylamino-anthracen *(2)* 120, 121.
Dimethylamino-anthrachinon *(2)* 246, 249.
Dimethyl-anilin 163.
Dimethyl-anthracen *(1,2)* 79.
Dimethyl-anthracen *(1,3)* 78, 79, 80, **82.**
Dimethyl-anthracen *(1,4)* 78, 79, **82.**
Dimethyl-anthracen *(1,6)* 38, 77, **82.**
Dimethyl-anthracen *(1,7)* 76, 82.
Dimethyl-anthracen *(1,8)* 77, 82.
Dimethyl-anthracen *(2,3)* 77, 79, 82.
Dimethyl-anthracen *(2,6)* 38, 76, 77, **82.**
Dimethyl-anthracen *(2,7)* 69, 75, 76.
Dimethyl-anthracen *(9,10)* 38, 60, **67**, 96, 203.
Dimethyl-anthracene 34—38, 59, 60, **67**, **74—80**, **82.**
Dimethyl-anthrachinon *(1,2)* 78, 238, 266, **268**, 492.
Dimethyl-anthrachinon *(1,3)* 78, 238, 250, 266, **268**, 497.
Dimethyl-anthrachinon *(1,4)* 78, 238, 250, 266, **268.**
Dimethyl-anthrachinon *(1,5)* 231.
Dimethyl-anthrachinon *(1,7)* 231, 268, 497.
Dimethyl-anthrachinon *(2,3)* 78, 238, 250, 266, **268**, 492, 497.
Dimethyl-anthrachinon *(2,6)* 231, **268**, 497.
Dimethyl-anthrachryson *(4,8)* 382, 383.
Dimethyl-anthragallol 230, 250, 304.
Dimethyl-anthron *(1,3)* 187, 191, 194.
Dimethyl-anthron *(1,4)* 187, 191, 194.
Dimethyl-anthron *(2,3)* 194.
Dimethyl-anthron *(9,9-10)* 154, 158.
Dimethyl-benzo-dianthron *(2,2'-ms)* 742, 745.
Dimethyl-benzo-dianthron *(4,4'-ms)* 745.

Dimethyl-benzoyl-benzoesäure s. Xyloyl-benzoesäure.
Dimethyl-benzoyl-benzoesäure *(3,4-2')* 77.
Dimethyldiamino-anthrachinon-sulfosäure *(1,4-5)* 457.
Dimethyl-dianthrachinonyl *(2,2'-1,1')* 280, 537, 539, **542**, 747, 749, 750.
Dimethyl-dianthrachinonyl *(4,4'-1,1')* 542.
Dimethyl-dianthrachinonyl *(3,3'-2,2')* 543.
Dimethyl-dihydro-anthracen *(9,9-9,10)* 68.
Dimethyl-dihydro-anthranol *(1,3)* 169.
Dimethyl-dihydro-anthranol *(1,4)* 169.
Dimethyl-dihydro-dianthron *(2,2')* 196.
Dimethyl-dihydro-pyranthren *(4,4')* 791.
Dimethyl-dioxy-anthrachinon *(3,7-1,5)* 229.
Dimethyl-diphthaloyl-thianthren *(3,7-1,2,-5,6)* 699, 707.
Dimethyl-indanthren *(N,N')* 729, 732.
Dimethyl-isatinchlorid 116.
Dimethyl-isoviolanthron *(5,5')* 778, 783.
Dimethyl-isoviolanthron *(6,6' od. 8,8')* 778, 783.
Dimethyl-isoviolanthron *(7,7')* 778, 783.
Dimethyl-phthaloyl-phenthiazin *(6,10-1,2)* 705.
Dimethyl-pyranthron *(4,4')* 764.
Dimethyl-pyranthron *(Bz,Bz')* 754, 764.
Dimethyl-pyrazolo-anthron *(5,8-1,9)* 622, 769.
Dimethyl-thianthren *(2,6)* 698.
Dimethyl-violanthrone 778.
Dinaphthanthracen s. Dibenzanthracen.
Dinaphthanthrachinone s. a. Dibenzanthrachinone.
Dinaphthanthradichinon *(cis-bisang.)* 585, 609, 613
Dinaphthanthradichinon *(trans-bisang.)* 585, 609, 613.
Dinaphtho-acridin 669, 788, 790, **791.**
Dinaphthol ($\alpha$) 581.
Dinaphthol ($\beta$) 578, 582.
Dinaphtho-methyl-xanthen 695, 791.
Dinaphtho-phenyl-xanthen 695, 790, **791.**
Dinaphtho-xanthen 694, 695, 788, 790, **791.**
Dinaphthoyl-pyrene 767, 768.
Dinaphthyl-anthracen *(9,10)* 67.
Dinaphthyl *(1,1')* 577, 787.
Dinaphthyl-dicarbonsäure 736.
Dinaphthyl-dichinon *(1,1'-3,4,3',4')* 582.
Dinaphthylen-oxyd 578, 582.
Dinatrium-dihydro-anthracen *(9,10-9,10)* 42, 142.
Dinatrium-diphenyl-anthracen *(9,10-9,10)* 69, 142.
Dinitramino-anthrachinon *(2,6)* 484.
Dinitro-amino-anthrachinon *(1,3-2)* 461, 484, 485.
Dinitro-amino-anthrachinon *(2,4-1)* 461, 481, 482, **485.**
Dinitro-anthracen *(9,10)*, Bildung 101, **102**, 104.
— Darstellung 44, 101.
— Eigenschaften 106, 108.
— Oxydationsschmelze 321.
— Reduktion 101.
— Verhalten gegen Kaliummethylat 103, 104, 107.
Dinitro-anthrachinon *(1,2)* 283.
Dinitro-anthrachinon *(1,3)* 283.
Dinitro-anthrachinon *(1,5)*, als Zwischenprodukt 32, 311, 312—316, 360, 438, 447, 448, 450, 452.
— Darstellung 283.
— Eigenschaften 285.
— Reduktion 313, 409, **461**, 484, 485.
— Synthese 249.
— Überführung in Alizarinsaphirol 438, 447, 448.
— Überführung in Anthracenblau 312 bis 316, 318, 404.
— Überführung in Anthrarufin 360.
— Umlagerung 313, 505.
Dinitro-anthrachinon *(1,6)* 278, 283, 285, 461.
Dinitro-anthrachinon *(1,7)* 278, 283, 285, 484.
Dinitro-anthrachinon *(1,8)*, als Zwischenprodukt 32, 311, 312—316, 360.
— Darstellung 283.
— Eigenschaften 285.
— Reduktion 409, 461, 484, 485.
— Synthese 249.
— Überführung in Anthracenblau 312 bis 316, 318, 404.
— Überführung in Chrysazin 360.
— Umlagerung 313.
Dinitro-anthrachinon *(2,6)* 283, 285.
Dinitro-anthrachinon *(2,7)* 42, 47, 97, 283, 284, **285**, 286.
Dinitro-anthrachinon-oxim *(1,5)* 259.
Dinitro-anthrachryson *(4,8)* 298, 395, **396**, 397.
Dinitro-anthrachryson-disulfosäure *(4,8-2,6)* 298, 311, **395**, 397, 450, 451, 523.
Dinitro-anthraflavin-disulfosäure *(1,5-3,7)* 456, 457.
Dinitro-anthraflavinsäure *(1,5)* 396.
Dinitro-anthrarufin *(4,8)* 284, 315, **393**, **396**, 409, 427, 447, 448.
Dinitro-anthrarufin-disulfosäure *(4,8-2,6)* 311, 404, **447**, 448, 522.
Dinitro-benzoyl-anthracen *(9,10-9)* 126.
Dinitro-bisazido-anthrachinon *(1,5-2,6)* 461.
Dinitro-dianthrimid *(4,4'-1,1')* 464, 465.
Dinitro-chrysazin *(4,5)* 339, 394, **396**, 397, 409.
Dinitro-chrysazin-disulfosäure *(4,5-2,7)* 506.

Dinitro-diamino-anthrachinon *(1,5-2,6)* 484, 485.
Dinitro-diamino-anthrachinon *(2,6-1,5)* 484, 485.
Dinitro-diamino-anthrachinon *(4,5-1,8)* 484, 485.
Dinitro-diamino-anthrachinon *(4,8-1,5)* 461, 484, 485.
Dinitro-dianthrachinonyl *(2,2'-1,1')* 542, 747, 748.
Dinitro-dianthranyl *(10,10')* 175, 176, 182.
Dinitro-dianthrimid *(4,1'-1,2')* 465.
Dinitro-dianthrimid *(4,4'-1,1')* 464.
Dinitro-dibenzanthradichinon *(lin.)* 605.
Dinitro-dibrom-anthrarufin *(4,8-2,6)* 447, 448.
Dinitro-dihydro-anthracen *(9,10-9,10)* 98, 99, **104**, **106**.
Dinitro-dimethyl-anthrachinon *(2,4-1,3)* 286.
Dinitro-dinitroso-dioxy-flavanthren 755.
Dinitro-dioxy-benzanthrachinon *(lin.)* 597.
Dinitro-oxy-benzanthrachinon *(lin.)* 597.
Dinitro-hystazarin *(1,4)* 394, 396.
Dinitro-methyl-anthrachinon *(1,8-2)* 286, 288, 294.
Dinitro-methyl-anthrachinon *(1,5-2)* 286, 294.
Dinitro-nitramino-anthrachinon *(2,4-1)* 481.
Dinitro-okthracen *(9,10)* 137, 141.
Dinitro-oxy-anthrachinon *(1,3-2)* 317, 392, 396.
Dinitro-oxy-anthrachinon *(2,4-1)* 392, 396.
Dinitro-perylenchinon 580.
Dinitro-phthalanhydrid *(3,5)* 243, 376, 383.
Dinitro-purpuroxanthin 393.
Dinitroso-anthrarufin *(4,8)* 314.
Dinitro-tetramethyl-anthrachinon *(4,8-1,3,5,7)* 286.
Dinitrothiophen 42.
Di-oktahydro-anthranol s. Hexadekahydro-dianthranol.
Dioxy-alizarinblau *(5,8)* s. Alizarinindigblau.
Dioxy-alizarinchinon *(5,8)* 534.
Dioxy-anthracen *(1,2)* 112, 113, 114, **116**.
Dioxy-anthracen *(1,4)* 112, 113, 114, **116**.
Dioxy-anthracen *(1,5)* 113, **116**.
Dioxy-anthracen *(1,8)* 113, **116**.
Dioxy-anthracen *(2,3)* 113, **116**.
Dioxy-anthracen *(2,6)* 113.
Dioxy-anthracen *(2,7)* 113.
Dioxy-anthrachinon *(1,2)* s. Alizarin.
Dioxy-anthrachinon *(1,3)* s. Purpuroxanthin.
Dioxy-anthrachinon *(1,4)* s. Chinizarin.
Dioxy-anthrachinon *(1,5)* s. Anthrarufin.
Dioxy-anthrachinon *(1,6)* 308, 327, **368**, 369.
Dioxy-anthrachinon *(1,7)*, Abbau 253.
— als Zwischenprodukt 449.
— aus Sulfosäuren 308.
— Chlorierung 385.
— Eigenschaften 368, 369.
— Hydroxylierung 327.
— Kernsynthese 229, 251, 304.
— Nitrierung 394.
Dioxy-anthrachinon *(1,8)* s. Chrysazin.
Dioxy-anthrachinon *(2,3)* s. Hystazarin.
Dioxy-anthrachinon *(2,6)* s. Anthraflavinsäure.
Dioxy-anthrachinon *(2,7)* s. Isoanthraflavinsäure.
Dioxy-anthrachinon-chinolin s. Alizarinblau.
Dioxy-anthradichinon *(1,2-5,8,9,10)* 439.
Dioxy-anthragallol 305.
Dioxy-anthrahydrochinon *(1,2)* 185.
Dioxy-anthrahydrochinon *(1,3)* 185.
Dioxy-anthrahydrochinon *(1,4)* s. Leukochinizarin.
Dioxy-anthrahydrochinon *(2,3)* 185.
Dioxy-anthrahydrochinon *(2,6)* 185.
Dioxy-anthrahydrochinon *(2,7)* 185.
Dioxy-anthranole s. Dioxy-anthrone.
Dioxy-anthron *(1,2)* 191, 193.
Dioxy-anthron *(1,4)* 193.
Dioxy-anthron *(1,5)* 193.
Dioxy-anthron *(1,8)* 191, 193.
Dioxy-anthron *(2,3)* 193.
Dioxy-anthron *(2,6)* 193.
Dioxy-anthron *(2,7)* 193.
Dioxy-benzanthrachinon *(1,5 od. 1,8-2,3)* 595.
Dioxy-benzanthrachinon *(1,6 od. 1,7-2,3)* 595.
Dioxy-benzanthrachinon *(1,Bz-4-2,3)* 595.
Dioxy-benzanthrachinon *(1,4-2,3)* 590 bis 592, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 613.
Dioxy-benzanthron *(3,4)* 568, 575.
Dioxy-benzanthron *(7,8)* 568, 575.
Dioxy-benzanthron *(4,Bz-2)* 575.
Dioxy-benzo-dianthron *(2,2'-ms)* 743.
Dioxy-benzo-dianthron *(4,4'-ms)* 743.
Dioxy-benzoesäure *(symm.)* 250, 304, 305, 358, 366, 381, 642.
Dioxy-chinizarinchinon *(5,8)* 534.
Dioxy-chrysazin 307, 309, **370**, 371.
Dioxy-diäthyl-dihydro-anthracen *(9,10-9,10-9,10)* 172.
Dioxy-dianthrachinonyl *(1,1'-2,2')* 318, 348, **543**, 623.
Dioxy-dianthrachinonyl *(2,2'-1,1')* 542, 747, 748.
Dioxy-dianthrachinonyl *(4,4'-1,1')* 542.
Dioxy-dianthrachinonylen-dioxyd *(1,4'-2,3,2',3')* 348, 697.
Dioxy-dianthrachinonylen-oxyd *(4,4'-2,2'-3,3')* 641.

Dioxy-dianthrimid *(4,1'-1,2')* 465.
Dioxy-dianthrimid *(4,4'-1,1')* 465.
Dioxy-dianthron *(3,3')* 743.
Dioxy-dianthryl-methan *(2,2'-1,1')* 115, 669, 694, **695**, 788.
Dioxy-dibenzanthradichinon *(1,4-2,3,6,7-5,8,9,10)* 230, 607, 608.
Dioxy-dibenzo-pyrenchinon *(1,6-3,4,8,9-5,10)* 739.
Dioxy-dibenzyl-dihydro-anthracen *(9,10-9,10-9,10)* 172.
Dioxy-dibrom-anthron *(1,2-3,9-10)* 190.
Dioxy-dihydro-anthracen *(9,10-9,10)* 143, 144, 170.
Dioxy-dihydro-dianthron *(3,3')* 196.
Dioxy-dihydro-pyranthren *(amphi)* 756.
Dioxy-diisoamyl-dihydro-anthracen *(9,10-9,10-9,10)* 170.
Dioxy-dinaphthyl *(2,2'-1,1')* 578.
Dioxy-dinaphthyl *(4,4'-1,1')* 581.
Dioxy-dipyridino-anthrachinon *(3,7-1,2,5,6)* 667.
Dioxy-indanthren *(4,4')* 732.
Dioxy-methyl-anthrachinon *(1,6 od. 1,7-3)* 382, 383.
Dioxy-methyl-benzoesäure *(2,5-4)* 77.
Dioxy-diphenyl-dihydro-anthracen *(9,10-9,10-9,10)* 170, 171, 172.
Dioxy-methoxy-brom-anthron *(1,2-9-3-10)* 190.
Dioxy-methyl-anthron *(1,3-4)* 193.
Dioxy-methyl-anthron *(1,8-3)* 191, 193.
Dioxy-naphthanthrachinon *(lin.)* 606.
Dioxy-naphthalin *(1,5)* 384, 595.
Dioxy-naphthalin-carbonsäure *(1,4-2)* 230, 607, 608.
Dioxy-naphtho-dianthron *(3,3'-ms)* 743.
Dioxy-oxanthron *(1,4)* 185.
Dioxy-oxo-dihydro-anthracen *(9,9-10-9,10)* 145.
Dioxy-perylen *(1,12)* 578, 583.
Dioxy-perylen *(3,9)* 582, 583.
Dioxy-perylen *(3,10)* 581, 583.
Dioxy-perylenchinon *(2,11-3,10)* 582.
Dioxy-phenylfurano-anthron *(2,3-1,9)* 613, 614.
Dioxy-phenyl-naphthyl-dihydro-anthracen *(9,10-9-10-9,10)* 172.
Dioxy-pyranthren *(amphi)* 756.
Dioxy-pyrazino-anthrachinon 708, 722, **728**.
Dioxy-pyridino-anthrachinon *(3,4-1,2(N))* s. Alizarinblau.
Dioxy-pyridino-anthrachinon *(3,4-1(N),2)* s. Alizaringrün.
Dioxy-pyrono-anthron *(2,3-1,9)* 642, 663.
Dioxy-tetrahydro-dianthranyl *(9,9'-9,10,9',10')* s. Anthrapinakon.
Dioxy-tetrahydro-dianthranyl *(10,10'-9,9',10,10')* 177, 178, 181, 183.
Dioxy-violanthron *(3,3')* 783.
Dioxy-violanthron *(7,7')* 783.
Diphenol 232, 239, 537.
Diphenoxy-anthrachinon *(1,5)* 655.
Diphenyl 239, 250, 537.
Diphenylamino-dihydro-anthracen *(9-9,10)* 141.
Diphenyl-anthracen *(9,10)* 61, 62, 63, 65, **67**, 68, 69, 170.
Diphenyl-anthradiol s. Dioxy-diphenyl-anthracen *(9,10-9,10)*.
Diphenyl-anthron *(9,9-10)* 150, **156**, 157, **158**, 163, 168.
Diphenyl-anthron-dibromid *(9,9-10,10)* 95.
Diphenyl-benzo-dihydro-furan 63.
Diphenyl-dianthranyl *(10,10')* 156, 182.
Diphenyl-dihydro-anthracen *(9,9-10,10)* 62, 64, 95.
Diphenyl-dihydro-anthracen *(9,10-9-10)* 68.
Diphenyl-dihydro-dianthron *(3,3')* 196.
Diphenyl-dioxy-aceanthren 559.
Diphenyl-diphenylmethylen-dihydro-anthracen *(9,9-10,10-9,10)* 64, 68.
Diphenyl-imidazolino-anthrachinon *(μ,μ-1,2)* 640.
Diphenylketen 64, 217.
Diphenylmethan-*o*-carbonsäure-äthylester 62.
Diphenylmethyl-anthranol-acetat *(9-10)* 151.
Diphenylmethyl-anthron *(9,10)* 151.
Diphenyl-phthalid 155, 238.
Diphenyl-pyranthron 764.
Diphenyl-pyrazino-anthrachinon 708, 728.
Diphthaloyl-stilben s. Anthraflavon.
Diphthaloyl-tolan 271.
Diphthaloyl-tolan-dibromid 271, 272.
Dipropyl-anthron *(9,9-10)* 155, 158.
Dipropyl-dianthrachinonyl *(2,2'-1,1')* 542.
Dipyrrolen-dihydro-anthracen *(9,9,10.10-9,10)* 218.
Diphthaloyl-acridin *(1,2,7,8)* 669.
Diphthaloyl-acridon *(1,2,5,6)* 554, 677, 678, 684, 685, 686, **687**.
Diphthaloyl-acridon *(1,2,6,7)* 686, 688.
Diphthaloyl-acridon *(2,3,5,6)* 686, 688.
Diphthaloyl-acridon *(3,4,5,6)* 673, 686, **688**.
Diphthaloyl-benzol *(ang.)* 585, 649, 740.
Diphthaloyl-carbazol *(lin.)* 551, 623, 624, 628, **641**.
Diphthaloyl-carbazol *(1,2,7,8)* 551, 624, 625, 626, **629**.
Diphthaloyl-diphenylenoxyde 540.
Diphthaloyl-indigo *(lin.)* 627.
Diphthaloyl-methyl-acridon *(1,2,5,6-8)* 675, 688, 689.
Diphthaloyl-methyl-carbazol *(lin.)* 641.
Diphthaloyl-perylen *(2,3,8,9)* 610, 611.
Diphthaloyl-phenanthren 585, 610.
Diphthaloyl-phenoxazin *(3,4,5,6)* 554, 700, 701.

Diphthaloyl-phenthiazin *(lin.)* 703, 707.
Diphthaloyl-phentiazin *(1,2,5,6)* 23, 705, 717.
Diphthaloyl-phenthiazin *(1,2,7,8)* 705.
Diphthaloyl-phenyl-xanthen 695, 696.
Diphthaloyl-thianthren *(lin.)* 553, 698, 707.
Diphthaloyl-thianthren *(1,2,5,6)* 553, 699.
Diphthaloyl-thioindigo *(lin.)* 628.
Diphthaloyl-thioxanthon *(1,2,5,6)* 555, 690, 692.
Diphthaloyl-thioxanthon *(2,3,5,6)* 692.
Diphthaloyl-xanthen 696.
Diphthaloyl-xanthon *(1,2,7,8)* 555, 695, 696.
Dipropyl-dianthrachinonyl *(2,2'-1,1')* 750.
Dipyridino-anthrachinon *(1,2,5,6)* 552, 663, 670, **707.**
Dipyridino-violanthron s. Cyananthren.
Diresorzin 232, 239, 537.
Dirhodan-anthrachinon *(1,4)* 520.
Di-tetrahydro-anthranol s. Oktahydro-dianthranol 139.
Dithio-anthrachinon 130.
Dithio-dianthranol 131.
Dithio-dihydrodianthron 131, 132.
Dithio-heptacyclen 130.
Dithiol-anthrachone s. Dimercapto-anthrachinone.
Dithiol-anthrachryson *(4,8)* 523.
Di-toluolsulfamino-anthrachinon *(2)* 434.
Ditolyl *(o)* 239, 537.
Ditolyl *(p)* 239, 537.
Ditolyläthan 73, 76.
Ditolyl-anthracen *(9,10)* 67.
Ditolylmethan 69, 70, 73, 75.
Dixylyl 239, 537.
Dodekahydro-anthracen 57.
Dodekahydro-benzanthracen *(lin.)* 593.
Dodekahydro-benzanthranol *(lin.)* 593.
Durylsäure 80, 230, 303, 305.

Egalisierungsvermögen 30.
Emodin 6, 72, 346, **375**, 376, **382**, 383, 501.
Emodinanthranol 193.
Emodin-methyläther *(3)* s. Physcion.
Emodinsäure 377, 501, 503.
Erdalkalischmelze s. Kalkdruckschmelze.
Erdölrückstände 35.
Erganonblau 3 G 32.
Erweco Alizarinsäureblau R 456, 457.
Erwecogelb 23, 347, 696, 697, **698.**
Erweco Säurealizarinrot BS 404, 405.
Erythrolaccin 383.
Erythroxyanthrachinon, alkalische Oxydation 318, 539.
— als Zwischenprodukt 32, 349, 699.
— Bildung 309, 312, 326, **348**, 507, 508, 530.
— Bromierung 385.
Erythroxyanthrachinon, Chlorierung 384, 388.
— Darstellung 296, 308, 348.
— Eigenschaften 349, 368, 369.
— Hydroxylierung 326.
— Nitrierung 392.
— Reduktion 113, 189.
— Sulfierung 402.
— Synthese 230, 232, 251, 303, 306.
— Überführung in Dioxy-dianthrachinonyl 539.
Erythroxyanthrachinon-naphthyläther 654.
Essigester 38.

Farbe und Konstitution 14—29, 682, 691, 692, 696.
Farberhöhung 14, 15, 682, 691, 696.
Farbstoffcharakter 14, 29—31.
Farbvertiefung 14, 15, 682.
Fittigsche Reaktion 35, 37.
Flavanthren, Bildung neben Indanthren 711, 714, 745, 746.
— Darstellung 32, 745—747.
— Eigenschaften 763, 764, 765.
— Entdeckung 3, 5.
— Farbe 27, 28, 765.
— Färbevermögen 763, 764, 765.
— Nitrierung 755.
— Reduktion 756—761.
— Synthesen 747—749.
— Systematisches 735.
— Verküpung 755, 756, 760.
Flavanthrin 28, 758, 759, 761, **765**, 789, 790, **791.**
Flavanthrinol 758, 759, 761, **765.**
Flavanthron s. Flavanthren.
Flavol s. Dioxy-anthracen *(2,6)*.
Flavopurpurin, als Begleiter des Alizarins 351.
— Bildung 319, 400.
— Chlorierung 385.
— Darstellung 320, 328, 331, **354**, **363.**
— Eigenschaften 370, 371.
— Färbevermögen 364, 371.
— Handelsnamen 364.
— Hydroxylierung 328, 331, 365.
— Kondensationen 660, 661.
— Lacke 361.
— Nitrierung 394.
— Reduktion 189.
— Sulfierung 398.
— Synthese 4.
— Trennung von Anthraflavinsäure 364.
Flavopurpurin-sulfosäure *(3)* 404, 405.
Fluor-äthyl-anthrachinon *(1-4)* 243.
Fluor-äthyl-anthrachinon *(2-3)* 243.
Fluoran 655, 656, 657.
Fluor-chinizarin *(2)* 387.
Fluoreszeine 655, 658.

Fluoreszenz und Konstitution 13, 14, 51.
Fluor-methyl-anthrachinon *(1,3)* 243.
Formaldehyd 38.
Frangula-Emodin s. Emodin.
Frangulin 375.
Friedel-Craftssche Reaktion 34, 36, 46, 47, 60, 61, 63, 69, 71, 74, 75, 76, 80, 81, 91, 125, 156, 159, 188, 231, 237, 488.
Fritzsches Reaktif 42, 47, 72, 74.
Furano-anthron *(1,9)* 548.
Furano-anthrone 613, 614.
Fuskanthren 785.

Galleïn 655, 656, 658.
Galleïne 655.
Gallussäure 80, 229 230, 250, 304, 305, 362, 365, 372, 383, 613, 642.
Garance 349.
Gerbstoffe 112.
Glycerin 561, 562, 563, 564.
Grignardsche Lösungen 58, 59, 61, 154, 162, 168, 170.
Goapulver 191, 375.
Grünöl 39.

Halochromie 28.
Halogen-amino-anthrachinone 470—479, 633, 716, 717.
Halogen-amino-anthrachinon-sulfosäuren 473, 474, 475, 477, 478, 479.
Halogen-anthracene 5, 43, 83—95.
Halogen-anthrachinon-acridone 680, 682, 687, 688.
Halogen-anthrachinon-carbonsäuren 498.
Halogen-anthrachinone, Darstellung 272 bis 277.
— Nitrierung 281, 288.
— Sulfierung 275, 281.
— Überführung in Alkyl- u. Arylamino-anthrachinone 421, 423—426, 674.
— Überführung in Amino-anthrachinone 412—414, 461.
— Überführung in Anthrachinon-sulfosäuren 437.
— Überführung in Anthrimide 463, 464.
— Überführung in Dianthrachinonyle 537, 538.
— Überführung in Diselenide 523.
— Überführung in Disulfide 523.
— Überführung in Halogen-amino-anthrachinone 473.
— Überführung in Hydrazine 511, 512.
— Überführung in Mercaptane 520.
— Überführung in Oxy-anthrachinone 308 bis 310, 346.
— Überführung in Selenophenole 521.
— Überführung in Thioäther 523, 524.
— Umlagerung 280.
Halogen-anthrachinon-sulfosäuren 275, 425.
Halogen-anthrone 187, 188, 194.
Halogen-benzanthrone 565, 566, 575, 779.
Halogen-dianthrachinonyle 539, 542.
Halogen-dibenzo-pyrenchinone 739.
Halogen-indanthrene 718—720, 721, 730, 731.
Halogen-nitro-anthrachinone 288, 289, 425.
Halogen-oxy-anthrachinone 384—391, 425.
Halogen-oxy-anthrachinon-sulfosäuren 406.
Halogenylamino-anthrachinone 434, 471.
Helianthron s. a. Benzo-dianthron *(ms)*.
Helianthron-dicarbonsäure *(2,2')* 743, 744.
Helindonblau 3 GN 32, 190.
Helindonbraun GN 629.
Helindonbraun 3 GN 32, 459, 460.
Helindonfarben 33, 459, 460, 629.
Helindongelb 3 GN 459, 460.
Helindongelb RW 629.
Helioechtgelb 3 GL 32, 457, 460.
Hemimellithsäureanhydrid 246.
Hemipinsäureanhydrid 243, 306, 366, 383.
Heptabrom-anthracen 86.
Heptabrom-anthrachinon *(1,2,3,4,5,6,8)* 274, 275, 279.
Heptachlor-anthracen 84.
Heptachlor-anthrachinon *(1,2,3,4,5,6,7)* 278, 280.
Heptachlor-anthrachinon *(1,2,3,4,5,6,8)* 274, 278, 280.
Heptaoxy-anthrachinon 325, 372, 373.
Hexachloräthan 34.
Hexachlor-benzo-dianthron *(4,5,8,4',5',8'-ms)* 742, 743.
Hexachlor-perylen 579, 583.
Hexabrom-anthracen 86.
Hexachlor-anthracen 84, 85.
Hexadekahydro-dianthranol 139.
Hexahydro-anthracen 50, **53**, 57, 138.
Hexahydro-anthrachinon 263, 264, 265.
Hexahydro-anthrahydrochinon 138, 141, 263, **265**.
Hexahydro-anthron s. Okthracenon *(1)*.
Hexahydro-benzanthracen *(lin.)* 593.
Hexahydro-benzo-dianthron 744.
Hexahydro-flavanthren (*α*) 757, 758, 759, 761, 764, **765**.
Hexahydro-flavanthren (*β*) 758, 759, 761, **765**.
Hexahydro-perylen 578, 579, 583.
Hexamethyl-anthracene 81, 82.
Hexaoxy-anthracene s. a. Tetraoxy-anthrahydrochinone.
Hexaoxy-anthrachinon *(1,2,3,5,6,7)* s. Rufigallussäure.
Hexaoxy-anthrachinon *(1,2,4,5,6,8)* 325 bis 329, 331, 367, **372**, **373**, 395.
Hexaoxy-anthrachinon *(1,2,4,5,7,8)* 311, 312, 325, 329, 331, 367, **372**, **373**, 395.
Hexaoxy-anthrachinon-disulfsoäure *(1,2,4,5,6,8-3,7)* 315, 404, 405.

Hexaoxy-anthrachinon-disulfosäure *(1,2,4,5,7,8-3,6)* 299, 311, 314, 317, **404**, 405.
Hilfsbeizen 30.
Höchster Anthracenprobe 4, **48**.
Hofmannscher Abbau 125, 335, 414, 415, 461, 496.
Holzteer 35.
Homologe Dianthrachinonyle 539, 542, 543.
Hydranthranol s. Dihydro-anthranol.
Hydrazino-dihydro-anthracen *(2-9,10)* 140.
Hydrazino-anthrachinon *(1)* 517.
Hydrazino-anthrachinon *(2)* 517.
Hydrazino-anthrachinone s. a. Anthrachinonyl-hydrazine.
Hydrazino-pyrazolo-anthron *(5-1,9)* 618.
Hydrazo-anthrachinone 513, 514.
Hydrindanthracen 556, 790, 791.
Hydrinden 556.
Hydrindoyl-benzoesäure 556.
Hydro-anthracen s. Dihydro-anthracen.
Hydro-anthracene 6, **50—58**, 136—142, 146.
Hydroanthracennitrit 101, 102.
Hydro-anthrachinone 6, 263—265.
Hydrochinon 232, 244, 306, 381, 383, 384.
Hydrochinon-dimethyläther 243, 251, 306.
Hydrongelb G 629.
Hydroxylamino-anthrachinon *(1)* 505, 517.
Hydroxylamino-anthrachinon *(2)* 511, 713.
Hydroxylamino-anthrachinone 409, 437, 438, 504—506, 516, 517.
Hydroxylamino-anthrachinon-sulfosäure *(1,-2)* 505.
Hystazarin, Abbau 256.
— Bildung 309.
— Eigenschaften 368, 369.
— Färbevermögen 337, 360, 369.
— Lacke 341.
— Nitrierung 394.
— Oxydation zum Chinon 227.
— Synthese 232, 233, 251, **306**, 360.
— Trennung von Alizarn 360.
— Umlagerung in Alizarin 360.
Hystazarinchinon s. Anthradichinon *(2,3,9,10)*.
Hystazarinchinon-diazid 535.
Hystazarin-dimethyläther 243, 251.
Hystazarin-methyläther 360.

Imidazolino-anthrachinone 25, 27; 28, 638, 639.
Imidazolo-anthrachinon *(lin.)* 28, 550, 640, 641.
Imidazolo-anthrachinon *(ang.)* 27, 640, 641.
Imidazolo-anthrachinone 636—641.
Imidazolono-anthrachinone 637, 640.
Imidazolyl-benzanthrone 782.
Imidazolyl-violanthrone 782.
Indanthren, Acylierung 717.
— Bildung 714—717, 723.
— Chlorechtheit 719, 721, 730.
Indanthren, Darstellung 32, 711—717, 730.
— Eigenschaften 725, 728, 729.
— Entdeckung 3, 5, 711.
— Farbe 23, 25, 641, 727.
— Färbevermögen 727, 730.
— Halogenierung 718—720.
— Nitrierung 721.
— Oxydation 721, 726.
— Reduktion 722.
— Sulfierung 718.
— Verküpung 31, 722, 723, 726.
Indanthrenblau s. Indanthren.
Indanthrenblau GC 731.
Indanthrenblau GCD 730, 731.
Indanthrenblau 3 GT 731.
Indanthrenblau 5 G 731, 732.
Indanthrenblau R,RS,X 730, 731.
Indanthrenblau RK 731, 732.
Indanthrenbordeaux B 32, 468.
Indanthrenbordeaux B extra 468.
Indanthrenbraun B 32, 745, 785.
Indanthrenbraun R 458, 460.
Indanthrenbrillantviolett BBK 32, 459, 460.
Indanthrenbrillantviolett RR 785.
Indanthrenbrillantviolett RK 32, 459, 460.
Indanthren-carbonsäuren 718.
Indanthrencorinth RK 458, 460.
Indanthrendunkelblau BO 32, 784.
Indanthrendunkelblau BT 783, 785.
Indanthrenfarben 33, 458, 459, 466—468.
Indanthrengelb G s. Flavanthren.
Indanthrengelb R 766.
Indanthrengelb GN 693.
Indanthrengelb SK 458, 460.
Indanthrengoldorange G s. Pyranthron.
Indanthrengoldorange GN 693.
Indanthrengoldorange R 767.
Indanthrengrau B 785.
Indanthrengrün B 32, 784.
Indanthrengrün BB 32, 731.
Indanthrenkupfer R 785.
Indanthrenmarron 785.
Indanthrenoliv R 466, 662, 785.
Indanthrenorange 688, 689.
Indanthrenorange RRK 458, 460.
Indanthrenorange RT 785.
Indanthrenrot BN, RK 688, 689.
Indanthrenrot G 468.
Indanthrenrot 5 GK 458, 460.
Indanthrenrot R 32, 468.
Indanthrenscharlach G 767.
Indanthrenschwarz B 784.
Indanthren-sulfosäuren 718, 721, 730, 732.
Indanthrenviolett B extra 32, 785.
Indanthrenviolett R extra 32, 785.
Indanthrenviolett RR extra 32, 785.
Indanthrenviolett RRK 688.
Indanthrenviolett RN extra 32, 688, 689.
Indanthrenviolett RT 784.

Indenigo 591.
Indogenide 627, 628, 629.
Indol-anthracen-lignon 153.
Indolenino-anthrone 617, 618.
Indolignone 153.
Indolo-anthrachinone s. Phthaloyl-carbazole.
Indolo-anthron *(2,9)* 617, 618.
Indolo-anthrone 617, 618.
Indono-anthrachinone 557, 558.
Isatin 628, 709.
Isatinanilid 129, 190, 628.
Isatinchlorid 116, 153, 190, 628.
Isoaceanthrengrün 648, 777, 778, **783.**
Isoäthindiphthalid s. Dioxy-benzanthrachinon *(1,4-2,3).*
Isoamyl-anthracen *(9)* 66.
Isoamyl-anthron *(9)* 158.
Isoamyl-brom-anthron *(9-9-10)* 158.
Isoamyl-chlor-anthron *(9-9-10)* 158.
Isoamyl-dihydro-anthracen *(9-9,10)* 66.
Isoamyl-dihydro-anthranol *(9)* 169.
Isoamyl-oxanthron *(9-9,10)* 164, 170, 564.
Isoamyl-phenyl-anthracen *(9-10)* 67.
Isoamyl-phenyl-anthron *(9-9)* 158.
Isoamyl-phenyl-dihydro-anthracen *(9-9-9,10) 68.*
Isoanthraflavin-disulfosäure *(3,6)* 398.
Isoanthraflavinsäure, als Zwischenprodukt 449.
— Chlorierung 385.
— Darstellung 307, 308, 361.
— Eigenschaften 368, 369.
— Färbevermögen 361.
— Hydroxylierung 321, 328, 331.
— Nitrierung 394.
— Sulfierung 398.
— Synthese 4.
Isobenzalizarin 568, 575.
Isobenzanthragallol 568, 575.
Isobutyl-anthracen *(9)* 66.
Isobutyl-chlor-anthron *(9-9-10)* 158.
Isobutyl-dihydro-anthranol 169.
Isobutyl-oxanthron *(9-9,10)* 164.
Isochrysofluoren 572.
Isodiazolo-anthrachinon 550.
Isodibenzanthron s. Isoviolanthron.
Isopren 35.
Isopropyl-anthracen *(9)* 66.
Isopropyl-anthrachinon *(2)* 238, 266, 268.
Isopropyl-anthron *(2)* 186, 194.
Isopropyl-phenyl-anthracen *(9-10)* 67.
Isopurpurin s. Anthrapurpurin.
Isopyranthron *(amphi)* 735, 739, **752**, 755, 762, 763, **764**, 765.
Isoselenazolo-anthrone 622, 623.
Isothiazolo-anthron *(1,9)* 549, 621, 622, 769.
Isothiazolo-anthron-carbonsäure *(1,9-4)* 622.
Isothiazolo-anthrone 621—623.
Isoviolanthren s. Isoviolanthron.
Isoviolanthron, Darstellung 774—777.
— Eigenschaften 783.
— Entdeckung 5.
— Färbevermögen 785.
— Halogenierung 779.
— Nitrierung 780.
— Nomenklatur (Bezifferung) 10, 774.
— Oxydation 781.
— Synthese aus Perylen 6, 580, 776, 777.
— Systematisches 736, 774.
Isoxazolo-anthrachinon *(1,2)* 550, 632, 633, **641.**
Isoxazolo-anthron *(1,9(N))* 549, 619, 620, **622.**
Isoxazolo-anthron *(1(N),9)* 515, 549, 620, **622.**
Isoxazolo-anthrone 619, 620, 622.
Istizin s. Chrysazin.
Jod-anthrachinon *(1)* 276, 279, 424, 538.
Jod-anthrachinon *(2)* 276, 279.
Jod-methyl-anthrachinon *(1-2)* 281, 748.
Jod-methyl-benzanthrachinon *(Bz-3-Bz-4-1,2)* 589.
Jod-okthracen *(9)* 137, 141.

Kalkdruckschmelze 5, 296, 299, **308.**
Karmin 379.
Karminsäure 5, 379.
Kermessäure 5, 379, 383.
Keto-dihydro-thiazine 706, 707.
Keto-Enol-Tautomerie 5, 13, 191, 192, 197—205.
Ketomorpholine 702, 703.
Kolophonium 72.
Krapp 2, 3, 349, 350, 504.
Kresol *(o)* 243, 244, 245, 247, 249, 251, 306, 381, 383, 384.
Kresol *(m)* 244, 245, 249, 251, 306, 374, 381, 383, 384.
Kresol *(p)* 232, 243, 244, 245, 247, 249, 251, 306, 381, 383, 384.
Küpenfarbstoffe 3, 4, 29, 30, 31, 444, 445, 457—460, 466—468, 526, 574, 628, 629, 632, 635, 636, 640, 646, 647, 671, 688, 689, 693, 698, 699, 707, 730—732, 739, 745, 769, 770, 771, 773, 781, 784.

Laccainsäure 258, 379.
Lac-dye 379.
Lacke 29, 339—342.
Lac-lac 379.
Leucolgelb G 457, 460.
Leukoalizarin 185.
Leukoalizarinbordeaux 185, 456.
Leuko-amino-oxy-anthrachinone 197, 317.
Leukoanthraflavinsäure 185.
Leuko-arylamino-anthrachinone 428.
Leukoanthragallol 185.

Leukochinizarin, als Zwischenprodukt 359, 452, 453, 455, 513.
— Darstellung 185, 332, 359.
— Eigenschaften 185, 333.
— Keto-Enol-Tautomerie 200, 201.
— Kondensation mit Aminen 452, 453, 455.
— Kondensation mit Phthalanhydrid 608.
— Oxydation 359.
— Struktur 140, 184, 185, 186.
Leukochinizarin-sulfosäure *(2)* 184, 299, 452.
Leukochinizarin-sulfosäure *(5)* 457.
Leuko-diamino-anthrachinone *(1,4)* 317.
Leuko-diamino-anthrarufin-sulfosäure *(4,8-2)* 299.
Leuko-dithiol-anthrarufin *(4,8)* 522.
Leukoflavopurpurin 185.
Leukohystazarin 185.
Leukoisoanthraflavinsäure 185.
Leuko-oxy-anthrachinone 428, 513.
Leukoverbindungen 30, 183—186, 428.
Leukotrop O 166.
Liebermanns Fluoreszenzregel 13.
Liebermannsche Reaktion 165, **224**, 490, 585.
Liebermann-v. Kostaneckische Regel 337, 338.

Madder 349.
Melanthren 785.
Mercapto-anthrachinon-thioxanthone 691.
Mercapto-dianthrimid *(2-1,1')* 705.
Mercapto-thiazolo-anthrachinon *(μ-1,2)* 634.
Mesitylensäurechlorid 80, 231.
Metabenzdioxy-anthrachinon s. Dioxy-anthrachinon *(1,7)*.
Methoxy-anthrachinon-carbonsäure *(2-1)* 571, 572.
Methoxy-anthrachinone 284, 285, 309, 311.
Methoxy-anthrachinonyl-glyoxylsäure *(2-1)* 571, 572.
Methoxy-anthrachinon-oxim *(1)* 259.
Methoxy-anthranol *(9-10)* 200.
Methoxy-anthranyl-ketone *(9-10)* 127.
Methoxy-anthron *(9-10)* 58, 150, **164**, 180, 200.
Methoxy-anthraphenon s. Methoxy-benzoyl-anthracen.
Methoxy-anthron *(1)* 193.
Methoxy-benzanthron *(Bz-1)* 575.
Methoxy-benzoyl-anthracen *(9-10)* 162.
Methoxy-dianthrimid *(2-1,1')* 700.
Methoxy-dimethyl-anthrachinon *(4-1,3)* 244.
Methoxy-jod-anthrachinon *(2-1)* 538.
Methoxy-jod-anthrachinon *(2-3)* 538.
Methoxy-methyl-anthrachinon *(1-4)* 243.
Methoxy-methyl-naphthalin *(2-1)* 590.
Methoxy-methyl-phthalanhydrid *(3-4)* 244.
Methoxy-phthalanhydrid *(4)* 243.
Methoxy-phthaloyl-acridon *(6-3,4)* 683, 687.
Methoxy-phthaloyl-acridon *(7-3,4)* 683, 687.
Methylamino-anthrachinon *(1)* 647.
Methylamino-brom-anthrachinon *(1-4)* 452, 647.
Methylamino-nitro-anthrachinon *(1-4)* 452.
Methylamino-oxy-anthrachinon *(1-4)* 452.
Methylamino-toluidino-anthrachinon-sulfosäure *(1-4-6)* 457.
Methyl-alizarin *(3)* 380, 381.
Methyl-alizarin *(4)* 380, 381.
Methyl-alizarin *(6 od. 7)* 380, 381.
Methylamino-anthracen *(9)* 117, 120, 154.
Methyl-anthracen *(1)* 5, 70, **71**, **72**, **82**, 133, 134, 136.
Methyl-anthracen *(2)*, als Begleiter des Anthracens 39, 49.
— als Verunreinigung 75.
— aus Methyl-anthrachinon 70, 73.
— Belichtung 74, 133, 134.
— Bildung 72, 73, 76, 82, 132, 136.
— Darstellung 73.
— Eigenschaften 74, 82.
— Halogenierung 95.
— Schwefelung 786.
— Synthese 38.
Methyl-anthracen *(9)* 58, **66**, 96, 203, 204.
Methyl-anthracen-carbonsäure *(2-9 od. 2-10)* 124.
Methyl-anthracen-dicarbonsäure *(2-9,10)* 124.
Methyl-anthracene 34—38, 58, 59, 66, **71—74**, **82**.
Methyl-anthrachinon *(1)* 267, **268**, 280, 286, 492.
Methyl-anthrachinon *(2)*, als Ausgangsmaterial 269, 454.
— aus Methyl-anthracen 74, 249, 266.
— Belichtung 267, 269.
— Halogenierung 275, 494.
— Hydrierung 264, 269.
— Nitrierung 286, 499.
— Oxydation zum Aldehyd 486, 494.
— Reduktion 73, 136.
— Synthese **238**, 249, 250, 266, 269, 499.
— Überführung in Methyl-anthracen 73.
Methyl-anthrachinon-carbonsäure *(2-6)* 503.
Methyl-anthrachinon-carbonsäure *(3-1)* 503.
Methyl-anthrachinon-carbonsäure *(6 od. 7-1)* 503.
Methyl-anthrachinone s. Anthrachinon-homologe.
Methyl-anthrachinon-sulfosäure *(2-1)* 298, 301, 302.

Methyl-anthrachinon-sulfosäure *(2-3)* 294.
Methyl-anthrachinonyl-thioglykolsäure 614.
Methyl-anthragallol *(6)* 382, 383.
Methyl-anthragallol *(8)* 382, 383.
Methyl-anthramin s. Methylamino-anthracen *(9)*.
Methyl-anthranol-acetat *(9-10)* 161.
Methyl-anthranyl-methyläther *(9-10)* 156, 160, 161, 203.
Methyl-anthrarufin *(3)* 374.
Methyl-anthron *(1)* 187, 191, 194.
Methyl-anthron *(2-9)* 194, 563, 564.
Methyl-anthron *(9-10)* 156, 158.
Methyl-aryl-imidazolo-anthrachinone 638.
Methyl-benzanthracen *(6-1,2)* 586, 791.
Methyl-benzanthracen *(8-1,2)* 586, 791.
Methyl-benzanthrachinon *(3,1,2)* 270, 586.
Methyl-benzanthrachinon *(Bz-4-1,2)* 587.
Methyl-benzanthron *(2)* 564, 575, 786.
Methyl-benzanthron *(5)* 563, 575.
Methyl-benzanthron *(6)* 563, 564, 575.
Methyl-benzanthron *(7)* 563, 575.
Methyl-benzanthron *(Bz-1)* 564.
Methyl-benzophenon-carbonsäure *(4'-2)* 73.
Methyl-benzoylchlorid *(m)* 76.
Methyl-benzyl-naphthalin *(2-1)* 586.
Methyl-carbazol 624.
Methyl-chinizarin *(2)* 72, 232, 251, 309, **380**, **381**, 492, 501, 502.
Methyl-chinizarin *(6)* 380, 381.
Methyl-chrysazin *(3)* s. Chrysophansäure.
Methyl-coeramidoniumsalze *(N)* 662.
Methyl-dianthrimid *(2-1,1')* 673, 684.
Methyl-dibenzanthrachinon *(lin.)* 606.
Methyl-dihydro-anthracen *(1-9,10)* 133, 136, 141.
Methyl-dihydro-anthracen *(2-9,10)* 136, 141.
Methyl-dihydro-anthracen *(9-9,10)* 66.
Methyl-dihydro-anthranol *(1)* 169, 267.
Methyl-diphenyl-anthracen *(2-9,10)* 67.
Methyl-diphenyl-dihydro-anthracen *(2-9, 10-9,10)* 68.
Methyl-diphthaloyl-phenthiazin 703, 707.
Methylenamino-anthrachinon *(1)* 481.
Methylenamino-anthrachinone 418, 481.
Methylen-anthrachinon s. Methylen-anthron.
Methylen-anthrachinon-sulfen *(2-1)* 301, 302.
Methylen-anthron 152, 159, 162.
Methylenchlorid 34, 36, 69, 73, 74, 75, 80, 81.
Methylendioxy-isatinchlorid 116.
Methyl-flavopurpurin *(7)* 382, 383.
Methyl-flavopurpurin *(8)* 382, 383.
Methyl-hydrochinon 232, 244, 306, 381.
Methyl-hystazarin *(6)* 72, 382, 383.
Methyl-imidazolo-anthrachinon *(μ-1,2)* 638, 641.
Methyl-indanthren *(N)* 718, 729.
Methyl-isatinchlorid 116.
Methyl-isopropyl-anthrachinon *(1-4)* 266, 268.
Methyl-isothiazolo-anthron *(2-1,9)* 622.
Methylisoxazolo-anthrachinon *(1,2)* 632.
Methyl-naphthalin *(1)* 586.
Methyl-naphthalin *(2)* 586, 588.
Methyl-naphthanthron-carbonsäure 565.
Methyl-oxanthron *(9-9,10)* 102.
Methyl-oxanthron-methid *(9)* 171, 218.
Methyl-oxy-anthrachinon *(1-4)* s. Oxymethyl-anthrachinon *(1-4)*.
Methyl-oxyanthrarufin *(6)* s. Morindon.
Methyl-oxyanthrarufin *(8)* 382, 383.
Methyl-oxy-phthalanhydrid *(6-4)* 306.
Methyl-phenyl-anthracen *(2-9)* 67.
Methyl-phenyl-anthracen *(9-10)* 67, 96.
Methyl-phenyl-anthron *(2-9-10)* 194.
Methyl-phenyl-*ms*-thio-dihydro-anthracen *(2-9-9,10)* 132, 133.
Methyl-phthalanhydrid *(4)* 381.
Methyl-phthalanhydrid *(5)* 232, 306.
Methyl-phthaloyl-dihydro-phenazin *(ang.)* 710.
Methyl-purpuroxanthin s. Rubiadin.
Methyl-purpuroxanthin *(2)* 373, 380, 381.
Methyl-purpuroxanthin *(4)* 373, 380, 381.
Methyl-purpuroxanthin *(5)* 254, 380, 381.
Methyl-purpuroxanthin *(6)* 380, 381.
Methyl-purpuroxanthin *(7)* 254, 380, 381.
Methyl-purpuroxanthin *(8)* 380, 381.
Methyl-pyrazolo-anthron *(2-1,9)* 622, 769.
Methyl-pyrazolo-anthron *(4-1,9)* 622, 769.
Methyl-pyridino-anthrachinon 665.
Methyl-pyridino-anthron *(1,9)* 643, 646.
Methyl-pyridino-anthron-carbonsäure 643.
Methyl-pyridono-anthron 663.
Methylsalpetersäureanthracen-kali 102, 103, **104**.
Methyl-tetrahydrobenzanthrachinon *(4-1,2)* 588.
Methyl-thiazolo-anthrachinon *(μ-1,2)* 641.
Methyl-tetralin *(2)* 588.
Methyl-thiodiphenylamin *(N)* 703.
Methyl-tolyl-anthracen *(2-10)* 67.
Methyl-tolyl-anthrachinon *(1-4)* 219.
Methyl-tolyl-anthron *(3-9-9)* 194.
Methyl-veratrol 381.
Michlers Keton 152.
Morindin 377.
Moridon 248, **377**, 382, 383.
Munjistin 350, 358, 502, **503**, **504**.

Naphthacen 586, 590, 592.
Naphthacenchinon s. Benzanthrachinon *(2,3)*.
Naphthalin 236, 239, 250, 585, 787.
Naphthalsäureimid 772.
Naphthanthracen *(lin.)* 607, 608.

Naphthanthrachinon s. Benzanthrachinon *(1,2)*.
Naphthanthron *(1,9)* 548.
Naphthindandion 579, 580, 772.
Naphthindenon 772.
Naphtho-anthrachinon-azin 708, 728.
Naphthochinon 208, 226, 580.
Naphthochinon *(amphi)* 739.
Naphthochinon-carbonsäure *(1,2-3)* 674.
Naphtho-dianthron *(ms)*, Bildung 544, 741, 742.
— Darstellung 741.
— Eigenschaften 745.
— Farbe und Konstitution 28, 29.
— Systematisches 734.
— Verküpung 744.
Naphtho-dianthron-dicarbonsäure *(ms-2,2')* 744.
Naphtho-dihydro-dianthryl *(ms)* 544.
Naphthol (*α*) 233, 244, 251, 306, 384, 591, 594, 609.
Naphthol (*β*) 233, 245, 251, 306.
Naphthol-sulfosäuren 598.
Naphthoxy-anthrachinon *(1)* 654.
Naphthoylamino-anthrachinon 445.
Naphthoyl-*o*-benzoesäure 585.
Naphthylamino-anthrachinon-carbonsäure *(1-2)* 676, 689.
Naphthylamino-anthranol *(9)* 161, 201.
Naphthisatinchlorid 116.
Naphtho-dianthron 182.
Naphthyl-anthranyl-amin *(1-9)* 120.
Naphthyl-anthranyl-amin *(2-9)* 120.
Naphthyl-benzoesäure 561, 563.
Naphthyl-phenyl-anthracen *(9-10)* 67.
Nickeltetracarbonyl 69, 77, 81.
Nitramino-anthrachinon *(1)* 441, 442, 443, 485.
Nitramino-anthrachinon *(2)* 485.
Nitramino-anthrachinone 434, 435, 441 bis 443, 481—485, 508.
Nitranilino-oxy-anthrachinon *(1-2)* 426.
Nitro-acetylamino-anthrachinon *(1-2)* 638.
Nitro-äthyl-anthracen *(9-10)* 100.
Nitro-äthyl-anthrachinon *(1-2)* 286.
Nitro-äthyl-anthron *(9-9-10)* 158.
Nitro-äthyl-dihydro-anthranol *(9-10-9,10)* 100, 106, 168.
Nitro-alizarin *(3)* 3, 315, 347, 348, 358, 389, **393**, 395, **396**, 671, 697.
Nitro-alizarin *(4)* 4, 311, 358, **393**, 395, **396**, 402, 672.
Nitro-alizarinblau 668.
Nitro-alizarinbordeaux *(3)* 394, 396.
Nitro-alkylamino-anthrachinon *(5-1)* 481.
Nitro-alkyl-anthrachinone 286—288.
Nitro-amino-anthrachinon *(1-2)* 415, 461, 483, 484, **485**, 668.
Nitro-amino-anthrachinon *(1-4)* 441, 461, 464, 481, 482, **485**, 524.
Nitro-amino-anthrachinon *(1-5)* 409, 484, 485.
Nitro-amino-anthrachinon *(1-8)* 409, 484, 485.
Nitro-amino-anthrachinon *(2-1)* 441, 481, 482, **485**.
Nitro-amino-anthrachinon *(2-3)* 282, 461, 480, 483, 484, **485**.
Nitro-amino-anthrachinone 480—485.
Nitro-amino-benzanthron *(Bz-2,Bz-1)* 567, 576.
Nitro-amino-dibrom-anthrachinon 424.
Nitro-anilino-anthrachinon 709.
Nitro-anthanthron 739.
Nitro-anthracen *(9)*, Addition von Stickdioxyd 98, 101, 104.
— Bildung 101, 104.
— Bromierung 108.
— Chlorierung 85.
— Darstellung 44, 99, 100, 101, 104.
— Eigenschaften 106, 108.
— Einwirkung von Kaliummethylat 102, 103, 104, 203, 258.
— Reduktion 117.
Nitro-anthracene 5, 44, 97—108.
Nitro-anthracen-carbonsäure *(9-1 od. 10-1)* 124.
Nitro-anthrachinon *(1)* 4, 32, 282, 285, 311, 348, 494.
Nitro-anthrachinon *(2)* 282, 283, 284, **285**, 349, 511.
Nitro-anthrachinon-acridone 680.
Nitro-anthrachinon-aldehyd *(1-6)* 488, 498.
Nitro-anthrachinon-carbonsäure *(1-2)* 288, 498, 499, **504**, 689.
Nitro-anthrachinon-carbonsäure *(1-5)* 495.
Nitro-anthrachinon-carbonsäure *(1-6)* 494, 498.
Nitro-anthrachinon-diazoniumrhodanid *(1-4)* 520.
Nitro-anthrachinon-diazoniumsulfat *(1-4)* 535.
Nitro-anthrachinon-diazoniumsulfat *(2-3)* 535.
Nitro-anthrachinone, Chlorierung 288.
— Darstellung 281—284.
— Eigenschaften 284—286.
— Überführung in Alkylamino-anthrachinone 426, 427.
— — in Amino-oxy-anthrachinone 438.
— — in Arylamino-anthrachinone 284, 285, 426—427.
— — in Brom-amino-anthrachinone 276.
— — in Chlor-anthrachinone 276, 285.
— — in Methoxy-anthrachinone 284, 285, 311, 346.
— — in Oxy-anthrachinone 284, 285, **311**.
— — in Sulfosäuren 284, 285, 294.
— — in Thioäther 524.

Nitro-anthrachinone, Reduktion 313, 317, 408—411, 427, 438, 461, 506, 516.
— Umlagerung in Nitroso-oxy-anthrachinone 313, 505.
Nitro-anthrachinon-sulfosäure *(1-2)* 505.
Nitro-anthrachinon-sulfosäure *(1-5)* 289, 297, 524.
Nitro-anthrachinon-sulfosäure *(1-6)* 289, **297**, 461, 478, 524.
Nitro-anthrachinon-sulfosäure *(1-7)* 289, **297**, 461, 524.
Nitro-anthrachinon-sulfosäure *(1-8)* 289, 297, 524.
Nitro-anthrachinon-sulfosäure (α) s. Nitro-anthrachinon-sulfosäure *(1-6)*.
Nitro-anthrachinon-sulfosäure (β) s. Nitro-anthrachinon-sulfosäure *(1-7)*.
Nitro-anthrachinon-sulfosäuren 288, 289, **297**, 524.
Nitro-anthrachinon-thioxanthone 691.
Nitro-anthrachinonyl-urethan *(1-2)* 483, 484.
Nitro-anthrachinonyl-urethan *(1-4)* 481, 482.
Nitro-anthrachinonyl-urethan *(2-1)* 481, 482.
Nitro-anthrachinonyl-urethan *(2-3)* 483, 484.
Nitro-anthragallol *(4)* 394, 396.
Nitro-anthranol *(9-10)* 107, 200, 202.
Nitro-anthranol-acetat *(9-10)* 161.
Nitro-anthranyl-benzyläther 161.
Nitro-anthranyl-methyläther *(9-10)* 102, 103, **104**, **106**, 107, **161**.
Nitro-anthrapurpurin *(3)* 315, 394, 396.
Nitro-anthrapurpurin *(4)* 394, 396.
Nitro-anthrimide 464, 465.
Nitro-anthron *(9-10)* 44, 98, 99, 101, 102, **105**, **106**, **107**, 157, 172, 182, 200.
Nitro-azido-anthrachinone 515.
Nitro-benzanthrachinon *(Bz-1-1,2)* 589, 590.
Nitro-benzanthrachinon *(Bz-4-1,2)* 589, 590.
Nitro-benzanthrachinon *(lin.)* 597.
Nitro-benzanthron *(Bz-1)* 570.
Nitrobenzol-azo-anthranol *(9)* 161, 162.
Nitro-benzoylamino-anthrachinon *(2-1)* 630.
Nitro-benzoyl-anthracen *(9-10)* 126.
Nitro-benzoyl-*o*-benzoesäure 235, 407.
Nitro-brom-anthrachinon *(1-4)* 410.
Nitro-chinizarin *(2)* 393, 396.
Nitro-chinizarin *(5)* 396, 427.
Nitro-chrysazin *(4)* 394, 396.
Nitro-diamino-anthrachinon *(2-1,4)* 481, 485.
Nitro-diamino-anthrachinon *(5-1,4)* 481, 485.
Nitro-dianthrachinonyle 539, 542.
Nitro-dibenzanthradichinon *(lin.)* 606.
Nitro-dibenzanthronyle 780.
Nitro-dihydro-anthranol *(9-9,10-9)* 44, **99**, **101**, **105**, 106, 168.
Nitro-dimethyl-anthrachinon *(4-1,3)* 286.
Nitro-dinitroso-trioxy-anthrachinon-azin 721.
Nitro-flavopurpurin *(3)* 315, 394, **396**, 397.
Nitro-flavopurpurin *(4)* 394, 396.
Nitro-hydroxylamino-anthrachinon *(1-8)* 506.
Nitro-hystazarin *(1)* 254, 394, 396.
Nitro-isoxazolo-anthrachinon *(5-1,2)* 632.
Nitro-methyl-alizarin *(3-4)* 310.
Nitro-methyl-anthrachinon *(1-2)*, als Zwischenprodukt **287**, 288, 315, 454, **499**.
— Darstellung 286.
— Eigenschaften 287, 288.
— innere Kondensation 632.
— Oxydation 287, 288, **492**, 498.
— Reaktion mit Sulfit 286, 294.
— Reduktion 287, 288.
— Überführung in Chlor-anthrachinon-carbonsäure 498.
— Umlagerung 288, 410, 411, 493, 500.
Nitro-methyl-benzanthrachinon *(Bz-1-3-1,2)* 590.
Nitro-nitramino-anthrachinon *(2-3)* 282, 480.
Nitro-nitroso-anthron s. Dinitro-anthracen *(9,10)*.
Nitro-nitroso-oxy-anthrachinon *(5-1-4)* 505.
Nitro-oxazolo-anthrachinone 632.
Nitro-oxy-anthrachinon *(1-4)* 392, **396**, 452, 453, 455.
Nitro-oxy-anthrachinon *(3-1)* 396.
Nitro-oxy-anthrachinon *(5-2)* 396.
Nitro-oxy-anthrachinon *(8-2)* 396.
Nitro-oxy-anthrachinone 391—397.
Nitro-oxy-anthrachinon-sulfosäuren 406.
Nitro-oxy-benzanthrachinon *(1-4-2,3)* 597.
Nitro-oxy-methyl-anthrachinon *(2-4-1)* 310.
Nitro-perylenchinon 580.
Nitro-phenyl-anthracen *(9-10)* 98.
Nitro-phthalanhydrid *(3)* 241, 243, 251, 374, 383, 598.
Nitro-propyl-anthrachinon *(1-2)* 286.
Nitro-purpurin *(3)* 393, 394, 396.
Nitro-purpuroxanthin *(4)* 702.
Nitro-pyranthron 755.
Nitro-pyridino-anthrachinone 665.
Nitrosamino-anthrachinone 435.
Nitroso-anthrachinon *(1)* 505, 517.
Nitroso-anthrachinon *(2)* 511.
Nitroso-anthrachinone 504—506, 516.
Nitroso-anthrachinon-sulfosäure *(1-2)* 505.
Nitroso-anthranol 203.
Nitroso-anthranyl-methyläther *(9-10)* 103, 104, 107.

Nitroso-anthrole 114, 226, 227.
Nitroso-anthron s. Nitro-anthracen *(9)*.
Nitroso-oxy-nitro-anthrachinon *(1-4-5)* 313.
Nitro-tetramino-anthrachinon *(2-1,4,5,8)* 485.
Nitro-toluyl-benzoesäure 499.
Nitro-violanthrone 780, 784.
Nomenklatur 6—10.

Obstbaum-Carbolineum 39.
Octhracen s. Okthracen.
Octohydro-anthranol s. Okthracenol *(1)*.
Oktabrom-anthracen 88.
Oktachlor-anthracen 84.
Oktachlor-anthrachinon 274, 278, 317.
Oktahydro-amino-anthrachinon *(2)* 265.
Oktahydro-anthracen *(1,2,3,4,5,6,7,8)* s. Okthracen.
Oktahydro-anthrachinon 263, 264, 265.
Oktahydro-anthrahydrochinon 138, 141, 263, **265.**
Oktahydro-anthramin s. Amino-okthracen.
Oktahydro-anthranol 139, 141, 263.
Oktahydro-benzanthracen *(lin.)* 593.
Oktahydro-benzanthrachinon *(lin.)* 593.
Oktahydro-benzanthranol 593.
Oktahydro-dianthranol 139.
Oktahydro-methyl-anthrachinon *(2)* 264, 265.
Oktahydro-methyl-anthrahydrochinon 139.
Oktahydro-phenanthren 53, 54.
Oktanthren 53, 54.
Oktanthrenon *(4)* 139.
Okthanthren-sulfosäure *(9)* 137.
Oktaoxy-anthrachinon 325, 329, 337, **372,** 373.
Okthracen 45, 50, 51, **53—57,** 137.
Okthracenon *(1)* 51, 55, 56, 136, 138, **139,** 140.
Okthracenol *(1)* 53, 55, **138, 141.**
Okthracen-sulfosäure *(9)* 137, 138.
Olivanthren 785.
Opiansäure 247, 248, 365, 377, 383.
Oxalylchlorid 46, 122, 176.
Oxanthranol s. Oxanthron.
Oxanthranyl-anthrachinomethan *(9-10)* 153.
Oxanthron-methyläther s. Methoxy-anthron *(9,10)*.
Oxanthron-acetat 150, 164.
Oxanthron, Darstellung aus Anthracen 45, 162.
— — aus Brom-anthron 150, **162.**
— Eigenschaften 162, 164.
— Enolisierung 162, 200, **201,** 205, 206.
— Kondensation zu Benzanthron 561, 562.
— Reduktion 162, 174, 206.
— Systematisches 145.
— Valenzverteilung 205.
Oxazino-anthron *(1,9)* 549.
Oxazolo-anthrachinon *(lin.)* 550.
Oxazolo-anthrachinon *(ang.)* 550.
Oxazolo-anthrachinone 629—632.
Oxazono-anthron *(1,9)* 652, 663.
Oxazolo-oxy-anthrachinon *(1,2-4)* 631.
Oxo-dihydro-anthracen *(9-9,10)* s. Anthron.
Oxy-aceanthren-dion 558—560.
Oxy-aceanthrendion-monoxim 648.
Oxy-amino- s. Amino-oxy-.
Oxy-anthracen *(1)* 113, **115,** 116, 117, 127, 233, 245.
Oxy-anthracen *(2)* 113, **115,** 116, 117, 233, 392, 669, 694, 695.
Oxy-anthracen *(9)* s. Anthranol.
Oxy-anthracene 111, 112—116, 117.
Oxy-anthrachinon *(2-1,4)* 531.
Oxy-anthrachinon-anil *(2-1,4-4)* 531.
Oxy-anthrachinon *(1)* s. Erythroxyanthrachinon.
Oxy-anthrachinon *(2)*, als Ausgangsmaterial 347, 349, 571.
— Bildung 300, 309, 349, 352.
— Bromierung 386.
— Chlorierung 385.
— Darstellung 307, 308, 349.
— Eigenschaften 368, 369.
— Hydroxylierung 326, 330.
— Lacke 341.
— Nitrierung 392.
— Pyridinsalz 340.
— Reduktion 743.
— Synthese 4, 230, 232, 243, 251, 303, 306.
— Überführung in Alizarin 318.
Oxy-anthrachinon-carbonsäure *(1-2)* 501.
Oxy-anthrachinon-carbonsäure *(1-4)* 348, 501, 503.
Oxy-anthrachinon-carbonsäure *(2-6 od. 7)* 501, 503.
Oxy-anthrachinon-chinoline 665—667, 669 bis 672.
Oxy-anthrachinon-diazoniumsulfat *(1-2)* 508.
Oxy-anthrachinon-diazoniumsulfat *(1-4)* 316, 507, 508, 529.
Oxy-anthrachinon-disulfosäure *(1-2,4)* 402, 403.
Oxy-anthrachinone, Absorptionsspektren 335.
— Acetate 342, 392.
— Äther 345, 346, 347, 392, 654, 655.
— alkalische Oxydation 318—321.
— Alkylierung 345, 346.
— Arsensäureester 322, 344, 392.
— Benzoate 342, 392.
— aus Amino-anthrachinonen 316—318.
— aus Halogen-anthrachinonen 308—310.
— aus Nitro-anthrachinonen 311—316.
— aus Sulfosäuren 306—308.
— Borsäureester 6, 322, **342—344,** 428.

Oxy-anthrachinone, chinoide Struktur 340, 341.
— Eigenschaften 335, 336.
— Farbe 17, 18, 19, 21, 335.
— Färberische Eigenschaften 337—342.
— Glykoside 346.
— Halogenierung 384—389.
— Hydroxylierung 318—331.
— Innerkomplexformel 793.
— Kernsynthese 303—306.
— Lacke 339—342.
— Nitrierung 392—395.
— Oxydation zu Dichinonen 227, 228, 324, 532.
— Quecksilbersulfierung 291.
— Reduktion 329, 332, 333, 334.
— Salze 340—342.
— saure Oxydation 322—331.
— Schwefelsäureester 323, 344, 414.
— Schwefligsäureester 344, 345.
— Sublimationsvermögen 335.
— Sulfhydrierung 520.
— Sulfierung 397—399.
— Trennung 336, 349, 360, **361**, 363, 364.
— — und Reinigung 342, **356**, **357**.
— Überführung in Amino-anthrachinone 414.
— — in Arylamino-anthrachinone 427, 428.
— — in Dianthrachinonyle 537, 539, 540.
Oxy-anthrachinon-sulfosäure *(1-2)* 388.
Oxy-anthrachinon-sulfosäure *(1-4)* 400.
Oxy-anthrachinon-sulfosäure *(1-5)* 308, 400, **402**, 403.
Oxy-anthrachinon-sulfosäure *(1-6)* 400, 402, 403.
Oxy-anthrachinon-sulfosäure *(1-7)* 400, 402, 403.
Oxy-anthrachinon-sulfosäure *(1-8)* 308, 400, 402, 403.
Oxy-anthrachinon-sulfosäure *(2-6)* 308, 320, 400, 401, **402**, 403.
Oxy-anthrachinon-sulfosäure *(2-7)* 308, 400, **402**, 403.
Oxy-anthrachinon-sulfosäuren 397—406, 428.
Oxy-anthrachinon-thioxanthone 691.
Oxy-anthrachinonyl-arsinsäure *(1-4)* 530.
Oxy-anthragallol („*α*") 305, 365, **370**, 371.
Oxy-anthragallol („*β*") 305, 365, **370**, 371.
Oxyanthrahydrochinon *(1)* 185, 200.
Oxy-anthranole s. Oxy-anthrone.
Oxyanthrarufin, Bildung 326, 330.
— Darstellung 307, 321, 322, 327, 330, **363**.
— Eigenschaften 370, 371.
— Färbevermögen 363, 371.
— Hydroxylierung 328, 330.
— Synthese 248.
Oxyanthrarufin-sulfosäure *(3)* 404, 405.
Oxyanthrarufin-sulfosäure *(6)* 400, 404, 405.
Oxyanthrapurpurin 328, 329, 331, 332, 334, 342, **365**, **370**, **371**.
Oxy-anthron *(1)* 190, 191, **193**, 200, 567.
Oxy-anthron *(2-9)* 188, 191, **193**, 248, 567.
Oxy-anthron *(2-10)* 189, 193.
Oxy-anthrone 188—191, 193, 346, 567.
Oxy-anthroyl-benzoesäure *(1-2-2')* 127.
Oxy-benzanthrachinon *(1-2,3)* 592, 594, 595, 596, 597.
Oxy-benzanthrachinon-sulfosäure 596, 611.
Oxy-benzanthron *(2)* 567, 575.
Oxy-benzanthron *(4)* 575.
Oxy-benzanthron *(7)* 575.
Oxy-benzanthron *(Bz-2)* 567, 568, 575.
Oxy-benzanthron-carbonsäure *(2-Bz-1)* 571.
Oxy-benzanthrone 567—569, 574, 575, 780, 781.
Oxy-benzoesäure *(m)* 229, 230, 251, 305, 360, 365, 642.
Oxy-benzoyl-*o*-benzoesäure 235.
Oxy-benzoyl-thiopheno-anthron 615.
Oxy-chinizarinchinon *(2)* 256.
Oxy-chinizarinchinon *(5)* 533.
Oxy-chinizarinchinon *(6)* 533.
Oxy-chinizarinchinon-carbonsäure *(2-3)* 534.
Oxy-chinolin-carbonsäure *(8-6)* 667.
Oxychrysazin 321, 328, 331, **364**, **365**, **370**, 371.
Oxychrysazin-sulfosäure *(7)* 400, 404, 405.
Oxy-coeroxonole 658.
Oxydationsschmelze (alkalische) 2, 4, 318 bis 321.
Oxy-dianthrachinonyle 539, 540, 542, 543.
Oxy-diazo-benzanthron-anhydrid 568.
Oxy-dihydro-anthracen s. Dihydro-anthrol.
Oxy-dihydro-anthracen *(9-9,10)* s. Dihydro-anthranol.
Oxy-dimethyl-anthrachinon *(1-2,4)* 380, 381.
Oxy-diphenylmethan-carbonsäure *(4'-2)* 188.
Oxyflavopurpurin 328, 329, 332, 334, **365**, **370**, 371.
Oxyhydrochinon 244, 306, 381.
Oxy-isoviolanthrone 780, 781, 783.
Oxy-methoxy-anthron *(1-2-9)* 189.
Oxy-methoxy-anthron *(1-2-10)* 189.
Oxy-methyl-anthrachinon *(1-2)* 288, 380, 381.
Oxy-methyl-anthrachinon *(1-3)* 286, 380, 381.
Oxy-methyl-anthrachinon *(1-4)* 70, 232, 251, 309, **380**, **381**, 501.
Oxy-methyl-anthrachinon *(2-1)* 380, 381.
Oxy-methyl-anthrachinon *(2-3)* 380, 381.

Oxy-methyl-anthrachinon *(3-1)* 380, 381.
Oxy-methyl-anthrachinone 372—383.
Oxy-methyl-anthron *(2-4-9)* 189, 193, 248.
Oxy-methyl-chrysazin *(6-3)* s. Emodin.
Oxymethyl-chrysazin *(3)* s. Aloe-Emodin.
Oxy-methyl-benzanthrachinon *(Bz-3,Bz-4-1,2)* 590.
Oxy-methyl-pyridono-anthron 646, 663.
Oxy-naphthoyl-benzoesäure 244.
Oxy-okthracen *(1)* s. Okthracenol *(1)*.
Oxynaphthyl-phenyl-ketone 567, 568.
Oxy-oxo-dihydro-anthracen *(9-10-9,10)* s. Oxanthron.
Oxy-penthiopheno-anthracen 129.
Oxy-perylen *(1)* 578, 583.
Oxyphenyl-dioxy-acetoxy-dihydro-benz-anthrachinon *(lin.)* 599.
Oxy-phenyl-pyridazino-anthron 663.
Oxy-phthalanhydrid *(4)* 244, 306, 383, 595.
Oxy-phthaloyl-phenoxazin *(2-3,4)* 700, 702.
Oxypurpurin 370, 371.
Oxypyridazino-anthron *(1,9)* 663.
Oxy-pyridino-anthrachinon *(4-1,2)* 666.
Oxy-pyridino-anthrachinone 665—667, 671, 672.
Oxypyridono-anthron *(1,9)* 559, 644, 645, **663**, 777, 778.
Oxy-pyrono-anthron *(3-1,9)* 642, 663.
Oxy-toluylsäure *(symm.)* 229, 304.
Oxy-violanthrone 780, 781, 783.

Paraanthracen 133.
Parabindung 11, 13.
Paraffin 39, 49.
Paranaphthalin 1.
Paraphoten 133.
Pentachloräther 34.
Pentachlor-anthracen 85.
Pentaoxy-anthracene s. a. Trioxy-anthrahydrochinone.
Pentaoxy-anthrachinon *(1,2,4,5,8)* s. Alizarinpentacyanin.
Pentaoxy-pyridino-anthrachinon 667, 671, 672.
Perchlor-anthrachinon s. Oktachlor-anthrachinon.
Perhydro-anthracen s. Tetradekahydro-anthracen.
*peri*-Methode von Scholl 5, 560—567, 737—739, 741—743, 750, 751, 777.
Perylen, Bildung 582, 787.
— Darstellung 577, 578.
— Derivate 6, 732.
— Eigenschaften 582, 583, 791.
— Entdeckung 5, 577.
— Farbe 789.
— Halogenierung 579.
— Kondensation mit Phthalanhydrid 610.
— Nitrierung 579.
— Nomenklatur (Bezifferung) 10, 577.
Perylen, Oxydation zum Chinon 580, 581.
— Partialvalenzen-Formel 579.
— Sulfierung 580.
— Systematisches 732, 733.
Perylenchinon *(1,12)* 582, 583.
Perylenchinon *(3,9)* 579, 583.
Perylenchinon *(3,10)* 579, **580**, 581, 582, **583**.
Perylen-dicarbonsäure *(3,9)* 579, 583.
Perylen-dicarbonsäure *(3,10)* 579, 583.
Perylen-disulfosäure 580.
Perylene 577—583.
Perylen-tetracarbonsäure *(3,4,9,10)* 579, 580, 583.
Perylen-tetracarbonsäureanhydrid 773.
Perylen-tetracarbonsäure-diimid 580, 736, 773.
Phenanthren 48, 49, 240.
Phenanthrenchinon 226.
Phenanthro-anthrachinon 609, 610.
Phenanthro-anthrachinon-azin 707, 728.
Phenanthroyl-benzoesäure 240.
Phenol 35, 232, 233, 245, 306.
Phenolphthalidein 156.
Phenolphthalidin 156.
Phenolphthalein 156.
Phenolphthalin 156.
Phenoxy-anthrachinon *(1)* 654.
Phenoxy-anthrachinon-carbonsäure *(1-2)* 694.
Phenoxy-anthrachinon-carbonsäure *(2-3)* 694.
Phenoxy-benzanthron *(Bz-1)* 575.
Phenoxy-isoviolanthrone 781.
Phenoxy-violanthrone 781.
Phenyl-acridin-carbonsäure 661.
Phenyl-äthoxanthron *(9-9,10)* 164.
Phenylamino-anthracen *(9)* 120.
Phenylamino-anthranol *(9)* 161.
Phenylamino-dihydro-anthracen *(9-9,10)* 141.
Phenyl-anthracen *(9)* 34, **61**, 63, 65, **66**, 96, 98, 132, 156.
Phenyl-anthrachinon *(2)* 237, 239, **248**, 250.
Phenyl-anthranol *(9)* 160, 161, 200, 577.
Phenyl-anthranol-acetat *(9-10)* 161.
Phenyl-anthranyl-methyläther *(9-10)* 98. 161.
Phenyl-anthron *(2)* 248.
Phenyl-anthron *(9)* 155, 156, 158, 159, 160, **186**, **194**, 200.
Phenyl-anthronyl 151.
Phenyl-benzanthron *(7)* 575.
Phenyl-benzoyl-anthracen *(9-10)* 126.
Phenyl-benzoyl-*o*-benzoesäure 136, 239.
Phenyl-benzylamino-dihydro-anthracen *(9-9,10)* 141.
Phenyl-brom-anthron *(9-9-10)* 158.
Phenyl-chlor-anthrachinomethan *(ω,ω)* 152, 153.

Phenyl-chlor-anthron *(9-9-10)* 60, **150**, 151, 157, 158, 172.
Phenyl-dichlormethyl-anthron 152, 153.
Phenyl-dihydro-anthracen *(2-9,10)* 136, 141.
Phenyl-dihydro-anthracen *(9-9,10)* 66.
Phenyl-dihydro-anthranol *(9)* 169.
Phenyl-halogen-anthrone *(9,9-10)* 150, 151.
Phenyl-imidazolo-anthrachinon *(μ-1,2)* 636, 637, 639, 640, **641.**
Phenyl-imidazolo-anthrachinon *(μ-2,3)* 640, 641.
Phenyl-methoxanthron *(9-9,10)* 164.
Phenylmethylamino-dihydro-anthracen *(9-9,10)* 141.
Phenyl-naphthalin-carbonsäure *(1-2')* 560.
Phenyl-naphthyl-keton *(1)* 561.
Phenyl-oxanthron *(9)* 98, 155, 157, **163**, **164**, 168.
Phenyl-naphthyl-dihydro-anthracen *(9-10-9,10)* 68.
Phenyl-oxanthron-acetat *(9-9,10)* 164.
Phenyl-pseudocumyl-äthan *(α,α)* 79.
Phenyl-oxazolo-anthrachinon *(μ-1,2)* 630, 632.
Phenyl-oxazolo-benzoylamino-anthrachinon *(μ-1,2-4)* 631.
Phenyl-oxazolo-brom-anthrachinon *(μ-1,2-4)* 630.
Phenyl-oxazolo-oxy-anthrachinon *(μ-2,3-1)* 630.
Phenylpyridazino-anthron *(1,9)* 649, 663.
Phenylpyridazono-anthron *(1,9)* 649, 663.
Phenyl-thiazolo-anthrachinon *(μ-1,2)* 633, 641.
Phenyl-thiazolo-anthrachinon *(μ-2,3)* 641.
Phenyl-thiazolo-benzoylamino-anthrachinon *(μ-1,2-4)* 633.
Phenyl-*ms*-thio-dihydro-anthracen *(9-9,10)* 132, 133.
Phenyl-tolyl-keton *(o)* 35, 69, 73, 149, 249.
Phenyl-trioxy-dihydro-anthracen *(9-9,10, 10-9,10)* 172.
Phenyl-xanthen-carbonsäure 656.
Phenyl-xylyl-keton 73.
Phosen 1.
Phosgen 46, 121, 122.
Photen 1.
Phthaleine 232, 243, 244.
Phthalgrün 163.
Phthalid 35.
Phthalide 247, 248, 249.
Phthaloyl- s. a. Anthrachinon-.
Phthaloyl-acridin *(lin.)* 552.
Phthaloyl-acridin *(1,2)* 552.
Phthaloyl-acridine 668, 669.
Phthaloyl-acridon *(lin.)* 554, 683, 685, **687.**
Phthaloyl-acridon *(1,2)* 24, 554, 676, 678, 685, **687.**
Phthaloyl-acridon *(3,4)* 24, 554, 660, 677, 679, 680, 683, 685, **687**, 688, 691.
Phthaloyl-acridon-arylimide 679.
Phthaloyl-acridone s. Anthrachinon-acridone.
Phthaloyl-anthrachinon *(lin.)* 240, 241, 584, 601—605.
Phthaloyl-anthrachinon *(ang.)* 241, 585, 608, 649.
Phthaloyl-anthrachinon-carbonsäure *(2,3-5)* 604.
Phthaloyl-benzanthron *(6,7)* 491, 564, 575, 604, 609.
Phthaloyl-benzanthron *(Bz-2,Bz-3)* 565.
Phthaloyl-benzo-acridon *(5,6-1,2)* 682, 685, 687, 688, **689.**
Phthaloyl-benzo-acridon *(2,3-5,6)* 685, 687.
Phthaloyl-benzo-thioxanthon *(5,6-1,2)* 692.
Phthaloyl-brom-methyl-phenazin 728.
Phthaloyl-carbazol *(1,2)* 546.
Phthaloyl-carbazole 623—629.
Phthaloyl-chinaldin 665.
Phthaloyl-chinolin *(5,6)* 552, 663, 664, 669, **707.**
Phthaloyl-chinolin *(6,7)* 552, 663, 665, **707.**
Phthaloyl-chinolin *(7,8)* 552, 663, 664, 669, **707.**
Phthaloyl-chinoline s. Anthrachinon-chinoline.
Phthaloyl-chlor-dihydrophenazin 728.
Phthaloyl-dihydro-acridol 669.
Phthaloyl-dihydrophenazin *(ang.)* 709, 710, 717, **728.**
Phthaloyl-dimethyl-fluorenon *(3,4-5,8)* 557.
Phthalyol-fluorenon *(lin.)* 491, 551, 557, 558.
Phthaloyl-fluorenon *(3,4)* 551, 557, 558.
Phthaloyl-hydrinden *(lin.)* 550, 556, 641.
Phthaloyl-hydrinden *(ang.)* 550, 556, 641.
Phthaloyl-indandion 556.
Phthaloyl-indazole 641.
Phthaloyl-indigos 627, 628.
Phthaloyl-indoxyl *(lin.)* 551, 627.
Phthaloyl-methyl-dihydrophenazin 728.
Phthaloyl-nitro-phenylacridin *(lin.)* 669.
Phthaloyl-phenanthren 609, 610.
Phthaloyl-phenanthridone 631.
Phthaloyl-phenazin *(ang.)* 553, 727, 728.
Phthaloyl-phenoxazin *(3,4)* 554, 701.
Phthaloyl-phenoxazine s. Anthrachinon-oxazine.
Phthaloyl-phenthiazin *(2,3)* 554.
Phthaloyl-phenthiazine s. Anthrachinon-thiazine.
Phthaloyl-phenylacridin 668, 707.
Phthaloyl-phthalsäure 240.
Phthaloyl-thianthren 698, 707.
Phthaloyl-thioindoxyl 551.
Phthaloyl-thioxanthon *(1,2)* 24, 555, **692**, 693.

Phthaloyl-thioxanthon *(3,4)* 24, 555, 690, 691, **692.**
Phthaloyl-thioxanthone 689—693.
Phthaloyl-xanthon *(2,3)* 694, 696.
Phthaloyl-xanthon *(3,4)* 24, 555, 694, **696.**
Phthaloyl-xanthone 693—696.
Phthalsäure *(o)* 77, 213, 227.
Phthaosäure *(m)* 76, 77.
Phthalsäure *(p)* 76, 77.
Phthalsäureanhydrid 73, 78, 80, 127, 128, 213, 237, 239—251, 273, 278, 306, 359, 362, 381, 384, 537, 556, 585—588, 591, 593—596, 608, 623, 624, 629, 698, 703.
Phthalsäure-Synthese 231—252, 266, 273, 305, 359, 362, 384, 491, 492, 537, 556, 585—588, 591—597, 608, 609, 623, 624, 629, 698, 703.
Phthalylchlorid 233, 237.
Phthalyliden-anthron 153.
Phthalyltetrachlorid 156, 163.
Physcion 376.
Pigmentfarben 31, 91, 445, 504, 730.
Pikramid-Anthracen 42.
Pikrinsäure-Anthracen 42, 47.
Pikrylchlorid-Anthracen 42.
Polygenetische Beizenfarbstoffe 30.
Polygonin 375.
Propyl-anthracen *(9)* 66.
Propyl-anthrachinon *(2)* 238, 266, **268**, 270.
Propyl-anthron *(2)* 186, 194.
Propyl-dihydro-anthracen *(9-9,10)* 66.
Propyl-oxanthron *(9-9,10)* 164.
Propyl-phenyl-anthracen *(9-10)* 67.
Pseudocumol 80, 81, 238, 250.
Pseudonitro-anthragallol 394.
Pseudonitro-purpurin 393.
Pseudopurpurin 335, 350, 363, 502, **503**, **504**, 534.
Purpur 379.
Purpurin, Abbau 256, 257, 363.
— als Zwischenprodukt 363, 453, 456, 700, 702.
— Bildung 228, 309, 311, 320, 327, 330, 335, 363, 400, 504.
— Bromierung 385, 386.
— Darstellung 32, 320, 326, 330, **363.**
— Eigenschaften 368, 369.
— Färbevermögen 363, 369.
— Handelsnamen 363.
— Hydroxylierung 328, 330.
— Kondensation mit Anilin 700.
— Nitrierung 394.
— Oxydation zum Chinon 328.
— Reduktion 113, 185, **332**, 333, 334, 358, 453.
— Sulfierung 398.
— Sulfitaddition 399, 404.
— Synthese 306.
— Trennung von Alizarin 363.
— Vorkommen 350, 504.
Purpurinamid 462, 700.
Purpurinbordeaux 328, 329, 330, **370**, **371**, 398.
Purpurin-carbonsäure *(3)* s. Pseudopurpurin.
Purpurin-carbonsäure *(6 od. 7)* 501.
Purpurinchinon 328.
Purpurin-disulfosäure *(3,8)* 400, 404, 405.
Purpurin-sulfosäure *(3)* 398, 399, **404**, 405.
Purpurin-sulfosäure *(5 od. 8)* 404, 405.
Purpurin-sulfosäure *(6 od. 7)* 404, 405, 422.
Purpuroxanthin, Bildung 358, 502, 504.
— Bromierung 386.
— Darstellung 358.
— Eigenschaften 358, **368**, 369.
— Hydroxylierung 320, **327**, 330.
— Nitrierung 393.
— Synthese 251, 304, 358.
— Vorkommen im Krapp 350.
Purpuroxanthinamid 462.
Purpuroxanthin-carbonsäure s. Munjistin.
Pyrano-anthron *(1,9)* 548.
Pyranthren s. Dihydro-pyranthren.
Pyranthridin 28, 763, 765, 789, 790, **791.**
Pyranthridon 28, 735, 752, 755, 763, **764**, 765.
Pyranthron, Abbau 752, 762, 763.
— Darstellung 749—751, 766, 767.
— Eigenschaften 763, 764, 765.
— Entdeckung 3,5.
— Farbe 28, 763.
— Färbevermögen 763.
— Halogenierung 754.
— Nitrierung 755.
— Reduktion 762, 763.
— Systematisches 735.
— Überführung in Isopyranthron 752, 762.
— Verküpung 755.
Pyrazolanthron s. Pyrazolo-anthron.
Pyrazolanthrongelb 619, 735, **768**, 769.
Pyrazolanthronrot 619, 770.
Pyrazolo-anthrachinone 641, 642.
Pyrazolo-anthron *(1,9)* 513, 549, 622, 758.
Pyrazolo-anthrone 513, 618, 619, 622.
Pyren 732, 733, 750, 751, 768.
Pyridazino-anthron *(1,9)* 549.
Pyridazino-anthrone 648—650, 663, 681.
Pyridazono-anthrone 649, 650, 663.
Pyridino-anthracen *(1(N,2)* 790, 791.
Pyridino-anthracen *(1,2(N))* 664, 665, 669, 670, **707**, 790, **791.**
Pyridino-anthracene 670.
Pyridino-anthrachinon *(lin.)* 552, 663, 665, **707.**
Pyridino-anthrachinon *(1,2(N))* 552, 663, 664, 669, **707.**
Pyridino-anthrachinon *(1(N),2)* 552, 663, 664, 670.
Pyridino-anthrachinone s. Anthrachinon-chinoline.

Pyridino-anthron *(1(N),9)* 548, 643.
Pyridino-anthron *(1,9(N))* 647.
Pyridino-anthrone 643—648.
Pyridino-benzanthron *(3(N),4)* 561, 665, 782.
Pyridono-anthron *(1,9)* 663.
Pyridono-anthron-carbonsäure 644, 645.
Pyridono-anthrone 643—648.
Pyrimidino-anthron *(1,9)* 549, 650, 663.
Pyrimidino-anthrone 650—652, 663.
Pyrimidono-anthron *(1,9)* 651, 663.
Pyrimidono-anthrone 651, 652, 663.
Pyrogallol 232, 244, 251, 306, 362.
Pyromellithsäure 55.
Pyromellithsäureanhydrid 240, 602, 603, 605, 609.
Pyrono-anthron *(1,9)* 663.
Pyrono-anthrone 642, 643, 663.
Pyrrolo-anthrachinon *(lin.)* 627.
Pyrrolo-anthron *(1,9(N))* 548, 616.
Pyrrolo-anthron *(1(N),9)* 548, 615.
Pyrrolo-anthrone 615—617.
Pyrthiophantbron 751.

Radikalbezeichnungen 9.
Regel von Liebermann und v. Kostanecki 5, 337, 338.
Resorzin 150, 216, 232.
Resorzyl-anthron *(9)* 159.
Rheïn 316, 501, 503.
Rheum-Emodin s. Emodin.
Rhodan-anthrachinon *(1)* 524, 528, 704.
Rhodan-anthrachinon *(2)* 520, 528.
Rhodan-anthrachinone 520, 521, 524, 528, 537, 538, 621.
Rubierythrinsäure 346.
Rubiadin 350, **373**, 380, 381.
Rufigallol s. Rufigallussäure.
Rufigallussäure 4, 229, 250, 305, 325, 329, 332, 339, **370**, **371**.
Rufikondensation 229—231, 250, 251, 303 bis 358, 360, 361, 362, 365, 366, 607, 608, 642, 667.
Rufiopin 248, 307, 329, 339, **365**, **366**, **370**, **371**.
Rufol s. Dioxy-anthracen *(1,5)*.

Säurealizarinblau BB 404, 405.
Säurealizarinblau GR s. Diamino-anthrachryson-disulfosäure *(4,8-2,6)*.
Säurealizaringrün G 522, 523.
Säurefarbstoffe 3, 4, 29, 30, 443, 444, 451—457, 522, 560, 635, 646, 647, 651, 652, 703.
Salpetersäureanthracen 98, 99.
Selenocyan-anthrachinone 520, 521, 528.
Selenophenole des Anthrachinons 521, 528.
Saure Beizenfarbstoffe 30, 404, 405, 444, 445—451.
Schellack 379.
Scheurersche Beizen 339, 359, 360, 366.
Scholls Nomenklatursystem 7.
Schwefelfarbstoffe 31, 526.
Semiazo-anthrachinon 620.
Senna-Emodin s. Aloe-Emodin.
Silbersalz **297**, 300, 318, 347, 350, 412.
Siriusgelb G s. Benzanthrachinon *(1,2)*.
Skraupsche Synthese 664—668.
Steinkohlenteer 35, 39, 50, 74.
Stocklack 379.
Styphninsäure-Anthracen 42.
Styrogallol 642, 663.
Styrol 35, 37.
Succinylamino-anthrachinone 430, 445.
Sulfanilsäure 436.
Sulfogruppe, Austausch gegen Alkyl- u. Arylaminogruppe 422, 423.
— Austausch gegen Aminogruppe 299, **411**, 412, 461.
— Austausch gegen Cyangruppe 111.
— — gegen Halogen 275, 276, 300, 388.
— — gegen Hydroxylgruppe 111, 112, 299, **306—308**, 346.
— — gegen Sulfarylgruppe 525.
— — gegen Sulfhydrylgruppe 300, 520.
— Eliminierung 297—299, 333, 402.
— Wanderung 110, 292, 296.
Sulfurylamino-anthrachinone 434, 441.

Terephthaloyl-*o*-benzoesäure 245.
Terpentinöl 35.
Tetraamino-anthrachinon *(1,2,5,6)* 461.
Tetraamino-anthrachinon *(1,4,5,8)* 461.
Tetraamino-anthrachryson *(2,4,6,8)* 462.
Tetraamino-tetraoxy-indanthren 721, 730.
Tetraanthrimide s. Anthrimide.
Tethracen s. Tetrahydro-anthracen.
Tethracen-chinon s. Tetrahydro-anthrachinon *(1,2,3,4-9,10)*.
Tethracen-sulfosäure *(9)* 138.
Tetraäthyl-tetrahydro-dianthranyl *(10,10,10',10'-9,9',10,10')* 182.
Tetraalkyldiamino-tetraphenyl-dihydro-anthracen 171.
Tetraamino-dianthrimid *(2,4,2',4'-1,1')* 465.
Tetraamino-dioxy-flavanthren 755.
Tetrabenzyl-anthrapinakolin 178.
Tetrabenzoyl-tetrahydro-indanthren 723.
Tetrabromäthan 36, 69, 73, 74, 81.
Tetrabrom-alizarin 386.
Tetrabrom-anthrachryson *(2,4,6,8)* 388, 391.
Tetrabrom-chrysazin 386, 388.
Tetraacetoxy-dianthryl *(3,4,3',4'-1,1')* 540.
Tetrachlor-äthylen 34.
Tetrabrom-anthracen *(1,3,9,10)* 86, 279.
Tetrabrom-anthracen *(2,6,9,10)* 88, 279.
Tetrabrom-anthracen-tetrabromid 86, 90.

Tetrabrom-anthrachinon-diazoniumsulfat *(2,4,6,8-1,5)* 535.
Tetrabrom-benzo-dianthron 743.
Tetrabrom-diamino-anthrachinon *(1,3,5,7-2,6)* 479.
Tetrabrom-diamino-anthrachinon *(2,4,6,8-1,5)* 429, 474, 478, **479.**
Tetrabrom-dimethyl-dianthrachinonyl *(ω,ω'-2,2'-1,1')* 610.
Tetrabrom-dinitramino-anthrachinon *(2,4,6,8-1,5)* 442.
Tetrabrom-phthalanhydrid 250, 273.
Tetrabrom-pyranthron 754.
Tetrachlor-anthracen *(1,2,3,4)* 87.
Tetrachlor-anthracen *(1,3,9,10)* 87, 89, 278.
Tetrachlor-anthracen *(1,4,5,8)* 87.
Tetrachlor-anthracen *(1,5,9,10)* 87, 94, 95.
Tetrachlor-anthracen *(1,8,9,10)* 87, 95.
Tetrachlor-anthracen *(2,3,9,10)* 87.
Tetrachlor-anthracen 85.
Tetrachlor-anthrachinon *(1,2,3,4)* 277, 278.
Tetrachlor-anthrachinon *(1,4,5,8)* 274, 278, 539.
Tetrachlor-anthratrichinon *(2,3,6,7-1,4,5,8,9,10)* 533.
Tetrachlor-chinizarin *(5,6,7,8)* 306, 309, 390.
Tetrachlor-dianthron *(4,5,4',5')* 743.
Tetrachlor-dibenzanthradichinon *(lin.)* 606.
Tetrachlor-dihydro-dianthron *(1,1',5,5')* 196.
Tetrachlor-dihydro-dianthron *(1,1',8,8')* 92, 196.
Tetrachlor-isoxazolo-anthrachinon *(5,6,7,8-1,2)* 632, 641.
Tetrachlor-naphtho-dianthron *(4',5,4',5'-ms)* 742, 643.
Tetrachlor-perylen *(3,4,9,10)* 579, 583.
Tetrachlor-phthalanhydrid 242, 243, 244, 245, 251, 273, 278, 384, 588, 597.
Tetradekahydro-anthracen 45, 50, 51, **57**, **58.**
Tetrahydro-anthracen 50, 51, **53**, 57.
Tetrahydro-anthrachinon *(1,2,3,4-9,10)* 52, 139, 140, 263, 264, **265.**
Tetrahydro-anthrahydrochinon 138, 263, 265.
Tetrahydro-anthranol 139, 141, 263.
Tetrahydro-benzanthracen *(lin.)* 593.
Tetrahydro-benzanthrachinon *(lin.)* 240, 250, 493, 588, **593**, 612.
Tetrahydro-benzanthrachinon *(ang.)* 240, 250, 493, **588**, 612.
Tetrahydro-benzanthranol 593.
Tetrahydro-benzo-dianthron 744.
Tetrahydro-dianthranol s. Dioxy-tetrahydro-dianthranyl.
Tetrahydro-dianthranyl *(9,9,10,10')* 175, 181, 182.
Tetrahydro-dibenzanthracen *(lin.)* 607.
Tetrahydro-dimethyl-anthrachinon *(1,2,3,4-1,4-9,10)* 264, 265.
Tetrahydro-indanthren 714, 722.
Tetrahydro-flavanthren (α) 27, 756, 757, 759, 760, **765.**
Tetrahydro-flavanthren (β) 27, 757, 758, 760, **765.**
Tetrahydro-isopyranthron 756, 762, 765.
Tetrahydro-methyl-anthrachinon *(1,2,3,4-1-9,10)* 264, 265.
Tetrahydro-pyranthridon 756, 765.
Tetrahydro-pyranthron 756, 762, 765.
Tetralanthracen 593.
Tetralanthrachinon 593.
Tetralin 53, 56, 236, 240, 250, 587, 588, 593.
Tetramethoxy-anthrachinon-diimid *(2,3,6,7)* 260.
Tetramethoxy-dianthrachinonyl *(3,4,3',4'-1,1')* 542.
Tetramethyl-anthracen *(1,3,5,7)* 80, 81, 82.
Tetramethyl-anthracen *(1,3,6,8)* 81, 82.
Tetramethyl-anthracene 80, 81, 82.
Tetramethyl-anthrachinon *(1,3,6,8)* 268.
Tetramethyl-anthrachinon *(1,3,5,7)* 219, 231, 266, 267, **268**, 497.
Tetramethyl-benzophenon *(2,4,2',4')* 80.
Tetramethyl-benzophenon *(2,5,2',5')* 80.
Tetramethyldiamino-dinitro-anthrachinon *(1,5-4,8)* 425.
Tetramethyldiamino-anthrafuchson 151, 152, 159.
Tetramethyldiamino-anthrarufin *(4,8)* 427.
Tetramethyldiamino-phenyloxanthron 163.
Tetramethyl-dianthrachinonyl *(2,4,2',4'-1,1')* 537, 542.
Tetramethyl-dibenzanthradichinon *(lin.)* 219, 605.
Tetra-methylindyl-dihydro-anthracen *(9,9,10,10-9,10)* 218.
Tetramethyl-tetrahydrodianthranyl *(10,10,10',10'-9,9',10,10')* 182.
Tetranitro-aloeemodin s. Aloetinsäure.
Tetranitro-anthrachryson *(2,4,6,8)* 284, 394, **396**, 397.
Tetranitro-anthraflavinsäure *(1,3,5,7)* 394, 396, 397.
Tetranitro-anthrarufin *(2,4,6,8)* 393, 394, **396**, 397.
Tetranitro-chrysazin s. Chrysamminsäure.
Tetranitro-diamino-anthrachinon *(2,4,5,7-1,8)* 485.
Tetranitro-diamino-anthrachinon *(2,4,6,8-1,5)* 480, 484, 485.
Tetranitro-dianthrimid 464.
Tetranitro-dinitramino-anthrachinon *(2,4,6,8-1,5)* 442, 480, 484.
Tetranitro-dioxy-anthrachinon *(2,4,6,8-1,7)* 394, 396, 397.

Tetranitro-isoanthraflavinsäure *(1,3,6,8)* 394, 396.
Tetranitro-perylen 579.
Tetranitro-tetramethyl-anthrachinon *(2,4,6,8-1,3,5,7)* 286.
Tetranitro-tetraoxy-anthrachinon-azin 721.
Tetraoxo-dianthryl-tetrahydrid *(3,4,3',4'-1,1'-3,4,3',4')* 540.
Tetraoxy-anthracene s. a. Dioxy-anthrahydrochinone.
Tetraoxy-anthrachinon *(1,2,3,4)* 309, 327, 328, 330, 339, **370**, **371.**
Tetraoxy-anthrachinon *(1,2,3,5 od. 1,2,3,7)* s. Oxyanthragallol.
Tetraoxy-anthrachinon *(1,2,4,5)* s. Purpurinbordeaux.
Tetraoxy-anthrachinon *(1,2,4,6)* s. Oxyflavopurpurin.
Tetraoxy-anthrachinon *(1,2,4,7)* s. Oxyanthrapurpurin.
Tetraoxy-anthrachinon *(1,2,4,8)* 328, 331, **370**, **371.**
Tetraoxy-anthrachinon *(1,2,5,6)* s. Rufiopin.
Tetraoxy-anthrachinon *(1,2,5,8,)* s. Alizarinbordeaux.
Tetraoxy-anthrachinon *(1,2,6,7)* 370, 371.
Tetraoxy-anthrachinon *(1,2,7,8)* 307, 339.
Tetraoxy-anthrachinon *(1,3,5,7)* s. Anthrachryson.
Tetraoxy-anthrachinon *(1,4,5,8)* 309, 331, 339, **370**, **371**, 534.
Tetraoxy-anthrachinon-disulfosäure *(1,4,5,8-2,6)* 404, 405.
Tetraoxy-anthrahydrochinon *(1,2,5,8)* 185.
Tetraoxy-anthrahydrochinon *(1,4,5,8)* 185, 328, 331.
Tetraoxy-benzo-dianthron *(2,4,2',4'-ms)* 743.
Tetraoxy-naphtho-dianthron *(3,4,3',4'-ms)* 29, 743.
Tetraoxy-chinizarinchinon *(2,5,6,8)* 534.
Tetraoxy-chinizarinchinon *(2,5,7,8)* 534.
Tetraoxy-dianthrachinonyl *(1,4,1',4'-2,2')* 543.
Tetraoxy-dianthrachinonyl *(2,4,2',4'-1,1')* 542.
Tetraoxy-dianthrachinonyl *(3,4,3',4'-1,1')* 29, 540, 541.
Tetraoxy-dianthrachinonyl *(3,4,3',4'-2,2')* 541, 543.
Tetraoxy-dibenzanthrachinon *(1,4,5,8-2,3,6,7)* 607, 608.
Tetraoxy-dihydro-anthracen *(9,9,10,10-9,10)* 145.
Tetraoxy-dihydro-dianthron *(3,3'4,4')* 196.
Tetraoxy-dimethyl-benzanthrachinon *(lin.)* 594.
Tetraoxy-dinaphthyl *(3,4,3',4'-1,1')* 582.
Tetraoxy-methyl-anthrachinon *(1,2,3,6-5)* 230.
Tetraoxy-methyl-anthrachinon *(1,2,3,8-5)* 230.
Tetraoxy-dimethyl-anthrachinon *(1,2,4,6-4,8)* 382, 383.
Tetraoxy-dimethyl-anthrachinon *(1,4,5,8-2,6)* 229, 382, 383.
Tetraoxy-*ms*-naphtho-dianthron *(3,4,3',4')* 29.
Tetraoxy-pyridino-anthrachinon *(3,4,5,8-1,2(N))* 667, 671, 672.
Tetraoxy-violanthron *(7,7',8,8')* 783.
Tetraphenyl-dihydro-anthracen *(9,9,10,10-9,10)* 169.
Tetraphenyl-tetrahydro-dianthranyl *(10,10,10',10'-9,9',10,10')* 182.
Tetrazo-anthrachinon 415.
Tetrazo-anthrarufin *(4,8)* 529.
Thianthren 698.
Thiazino-anthron *(1,9)* 549.
Thiazolino-anthrachinone 634, 636.
Thiazolo-anthrachinon *(lin.)* 550.
Thiazolo-anthrachinon *(ang.)* 550.
Thiazolo-anthrachinone 633—636, 641.
Thiazono-anthron *(1,9)* 652.
Thieles Anthracenformel 12, 205.
Thiobenzilsäure 132.
Thiodiphenylamin 703.
Thioindigoblau 2 G 32, 190.
Thiokresol 705.
Thionaphthen-anthracen-lignon 153.
Thiophanthren 751.
Thiopheno-anthron *(1,9)* 548, 614, 622.
Thiopheno-anthron-carbonsäure 614.
Thiopheno-anthrone 614, 615, 622.
Thiopheno-methoxy-anthron *(1,9-4)* 622.
Thiopheno-methyl-anthron *(1,9-2)* 622.
Thiopheno-methyl-anthron-carbonsäure *(1,9-2)* 622.
Thiosalicylsäure 690.
Toluidino-anthrachinon *(1)* 673.
Toluidinsulfosäure 436, 452, 455.
Toluol, synthetische Verwendung 35, 36, 73, 74, 75, 76, 77, 163, 238, 240, 242, 250, 499, 605.
Toluolsulfamid-Methode von Ullmann 5, 413, 424, 473, 474, 484.
Toluolsulfamino-anthrachinon *(1)* 413, 424, 434.
Toluyl-anthrachinon *(2)* 606.
Toluyl-*o*-benzoesäure 235, 238, 245, 499, 500.
Toluylsäuren 303, 304, 381, 383.
Toluylsäurechlorid *(m)* 231.
Tolyl-naphthyl-ketone 563, 564.
Tolyl-phenyl-keton *(o)* 35, 69.
Tolyl-xylyl-keton 76.
Transanular-Tautomerie 197.

Trialkyl-dihydro-anthranole *(9,9,10-9,10-9)* 61.
Triamino-anthrachinon *(1,2,3)* 461, 708.
Triamino-anthrachinon *(1,2,4)* 461.
Triamino-trioxy-indanthren 721, 730.
Tri-anthrachinonyl-cyanuramid 431.
Trianthrimide s. Anthrimide.
Tribenzo-pyrenchinon 739.
Tribenzoyl-pyren 755.
Tribrom-alkyl-anthracene *(2,3,10-9)* 95.
Tribrom-anthracen *(2,9,10)* 88, 279.
Tribrom-anthrachinon 309.
Tribrom-benzyl-anthracen *(2,3,10-9)* 95.
Tribrom-indanthren *(3,4,4')* 719, 728.
Tribrom-flavopurpurin 385.
Tribommethyl-anthrachinon *(2)* 496.
Tribrom-pyranthron 754.
Trichlor-anthracen *(1,5,9)* 87, 95.
Trichlor-anthracen *(1,8,9 od. 1,8,10)* 87, 94, 95.
Trichlor-anthracen *(1,9,10)* 87.
Trichlor-anthracen *(2,9,10)* 84, 85, 87.
Trichlor-anthracen-dichlorid *(1,5,9-9,10)* 90, 93, 94, 95.
Trichlor-anthracen-dichlorid *(1,8,10-9,10)* 90, 93, 95.
Trichlor-anthrachinon *(1,2,4)* 277, 278.
Trichlor-anthrachinon *(1,4,5)* 278.
Trichlor-anthrachinon *(1,4,6)* 278.
Trichlor-anthraflavinsäure 385.
Trichlor-anthron *(1,5,9-10)* 195.
Trichlor-anthron *(1,8,9-10)* 195.
Trichlor-benzol *(1,2,4)* 273, 278.
Trichlor-brom-anthracen *(1,5,9,-10)* 89.
Trichloressigsäure-benzylester 38.
Trichlor-oxy-anthrachinon *(1,3,4-2)* 389, 390.
Trichlor-oxy-anthrachinon *(2,3,4-1)* 388, 389, 390.
Trichlor-phenyl-anthracen *(1,5,10-9)* 96.
Trichlor-phthalanhydrid *(3,4,6)* 273, 278.
Trichlor-phenyl-anthron *(1,5,9-9-10)* 195.
Trimethoxy-anthracen *(1,2,7)* 113, 116.
Trimethoxy-anthron *(1,2,6)* 189, 191, 248.
Trimethoxy-methyl-anthrachinon *(1,2,8-6 od. 7)* 243.
Trimethyl-anthracen *(1,2,4)* 80, 82.
Trimethyl-anthracen *(1,3,6)* 80, 82.
Trimethyl-anthracen *(1,4,7)* 80, 82.
Trimethyl-anthracene 37, 61, 80, 82.
Trimethyl-anthrachinon *(1,2,4)* 238, 246, 250, **268**, 497.
Trimethyl-anthrachinon *(1,3,6)* 249, 268, 497.
Trimethyl-anthrachinon *(1,4,6)* 249, 268.
Trimethyl-anthragallol *(5,6,8)* 80, 230, 305.
Trimethyl-benzophenon *(2,4,3')* 75.
Trimethyl-benzoyl-benzoesäure *(2,3,5-2')* 80.
Trimethylen-anthranol *(1,9-10)* 572.
Trimethylen-hexahydro-anthracen *(1,9)* 572, 573, 576.
Trimethylen-tetrahydro-anthracen *(1,9-5,6,7,8)* 572, 573, 576.
Trimethylen-tetrahydro-anthranol *(1,9-5,8,7,10)* 572, 573, 576.
Trimethylen-triphenyl-methan-triketon 565, 734, **736**, 737, 739.
Trinitro-dianthrimid *(2,4,1'-1,2')* 465.
Trinitro-dihydro-anthracen *(9,9,10-9,10)* 44, 98, 100, 101, 102, **104**, **106**.
Trinitro-perylen 579.
Trioxy-alizarinblau *(5,6,8)* s. Alizarinindigblau.
Trioxy-anthracen *(1,9,10)* 185.
Trioxy-anthrachinon *(1,2,3)* s. Anthragallol.
Trioxy-anthrachinon *(1,2,4)* s. Purpurin.
Trioxy-anthrachinon *(1,2,5)* s. Oxyanthrarufin.
Trioxy-anthrachinon *(1,2,6)* s. Flavopurpurin.
Trioxy-anthrachinon *(1,2,7)* s. Anthrapurpurin.
Trioxy-anthrachinon *(1,2,8)* s. Oxychrysazin.
Trioxy-anthrachinon *(1,3,8)* 316, 370, 371, 501.
Trioxy-anthrachinon *(1,4,5)* 327, 331, 343, **370**, **371**, 404, 456, 533.
Trioxy-anthrachinon *(1,4,6)* 232, 317, 332, 334, **370**, **371**, 533.
Trioxy-anthrachinon-carbonsäure *(1,3,8-6)* s. Emodinsäure.
Trioxy-anthrachinon-sulfosäure *(1,4,5-2 od. 3)* 404, 405.
Trioxy-anthrachinon-sulfosäure *(1,4,5-6)* 404, 405.
Trioxy-anthrahydrochinon *(1,2,3)* 185.
Trioxy-anthrahydrochinon *(1,2,6)* 185.
Trioxy-anthron *(1,2,6)* 193.
Trioxy-anthron *(1,2,7)* 193.
Trioxy-benzanthrachinon *(1,Bz-3,4-2,3)* 595.
Trioxy-benzanthron *(2,3,4)* 189, 190, 568, **575**.
Trioxy-benzanthron *(2,5,6)* 189, 190, 568, **575**.
Trioxy-benzanthron *(2,7,8)* 189, 190, 568, **575**.
Trioxy-chinizarinchinon *(5,6,8)* 534.
Trioxy-dihydro-anthracen *(9,9,10-9,10)* 144, 145, 150, 170.
Trioxy-dimethyl-anthrachinon *(6,7,8-1,3)* 80.
Trioxy-methyl-anthrachinon *(1,2,5-6)* s. Morindon.
Trioxy-methyl-anthrachinon *(1,3,8-6)* s. Emodin.

Trioxy-methyl-anthrachinon *(1,4,6-8)* 382, 383.
Trioxy-methyl-anthrachinon *(1,5,8-2)* 382, 383.
Trioxy-methyl-anthrachinon *(1,5,8-3)* 382, 383.
Trioxy-methyl-anthrachinon *(1,5,8-4)* 382, 383.
Trioxy-methyl-anthrachinon *(2,5,8-1)* 382, 383.
Trioxy-methyl-anthron *(1,3,8-6-9)* 193, 376.
Trioxy-pyridino-anthrachinon *(3,4,6-1(N),2)* 667.
Trioxy-pyridino-anthrachinon *(3,4,7-1(N),2)* 667, 671, 672.
Trioxy-pyridino-anthrachinon *(3,4,5-1,2(N))* 666.
Trioxy-pyridino-anthrachinon *(3,4,6-1,2(N))* 667.
Trioxy-pyridino-anthrachinon *(3,4,7-1,2(N))* 667.
Triphenyl-brommethan 38.
Triphenyl-carbinol 168.
Triphenyl-chlormethan 150.
Triphenyl-dihydro-anthracen *(9,9,10-9,10)* 62, 68, 169.
Triphenyl-dihydro-anthranol *(9,9,10-9,10-10)* 168, 169, 171, 172.
Triphenylmethan-*o*-carbonsäure 155.
Triphenylmethan-*o*-carbonsäure-methylester 62.
Triphenylmethan-tricarbonsäure 737.

Untersalpetersäureanthracen 98, 99, 104, 106.

Veratrol 243, 244, 247, 249, 251, 306.
Violanthren s. Violanthron.
Violanthren R extra 785.
Violanthron, Darstellung 774—777.
— Eigenschaften 783.
— Entdeckung 3, 5.
— Färbevermögen 784.
— Halogenierung 779.
— Nitrierung 780, 784.
— Nomenklatur (Bezifferung) 10, 774.
— Oxydation 781.
— Schwefelung 780.
— Systematisches 736.
Viridanthren B 784.

Xanthopurpurin s. Purpuroxanthin.
Xylenole 244, 306, 381.
Xylol *(o)* 238, 242, 250, 273.
Xylol *(m)* 76, 78, 80, 81, 238, 242, 250, 273.
Xylol *(p)* 78, 238, 242, 250, 273, 605.
Xyloyl-*o*-benzoesäure 80, 240.
Xylyl-anthrachinonyl-ketoxim *(1)* 616, 617, 795.
Xylylchlorid 69.
Xylylchlorid *(m)* 74, 75.
Xylyl-pyrrolenino-anthron *(m-1,9)* 616, 618.
Xylyl-pyrrolino-anthranol-azyl 616, 617.
Xylylsäure *(m)* 230, 303, 304.

Zimtsäure 230, 642.
Zinkstaubdestillation 1, 2, 35, 69, 73, 77, 80, 146, 168, 544, 578, 582, 586, 606, 656, 657, 664, 722, 724, 726, 740, 744, 758, 760.

GETTY RESEARCH INSTITUTE
3 3125 01157 2373